修士論文

CO_2－H_2O 接触界面における CO_2 ハイドレート生成速度モデリング

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻修士２年

076768 野尻智洋

指導教員　佐藤　徹　教授

2009 年１月

目次

図目次

表目次

第 1 章 序論

1.1. 地球温暖化

1.1.1. 現状

1972 年に，「Only One Earth」というキャッチフレーズのもとにスウェーデンのストックホルムで開催された国連人間環境会議によって，環境問題の国際的な議論が開始されて久しい． 数ある環境問題と呼ばれるものの中で，特に全球的な影響を及ぼしかねない温室効果ガスによる気候変動は，人類共通の課題として先に行われた G8 洞爺湖サミットにおいても主題として議論が行われた．地球温暖化問題は人間活動によって大気中の温室効果ガスが増加し，気温上昇を引き起こすことで極端な気候現象・動植物の絶滅・熱塩循環や氷床等への影響など，種々の異常現象を発生させうる．

温室効果ガスの 1 つである二酸化炭素（CO_2）は，Fig. 1-1 に示す通り産業革命以降の化石資源の大量消費に伴って大気中への排出量を伸ばし続けてきた．現在では地球全体で約 70 億 t-C もの CO_2 が排出されている．中国やインドをはじめとする発展途上国の経済成長に伴い，今後もこの増加傾向は続くものと予想されている．

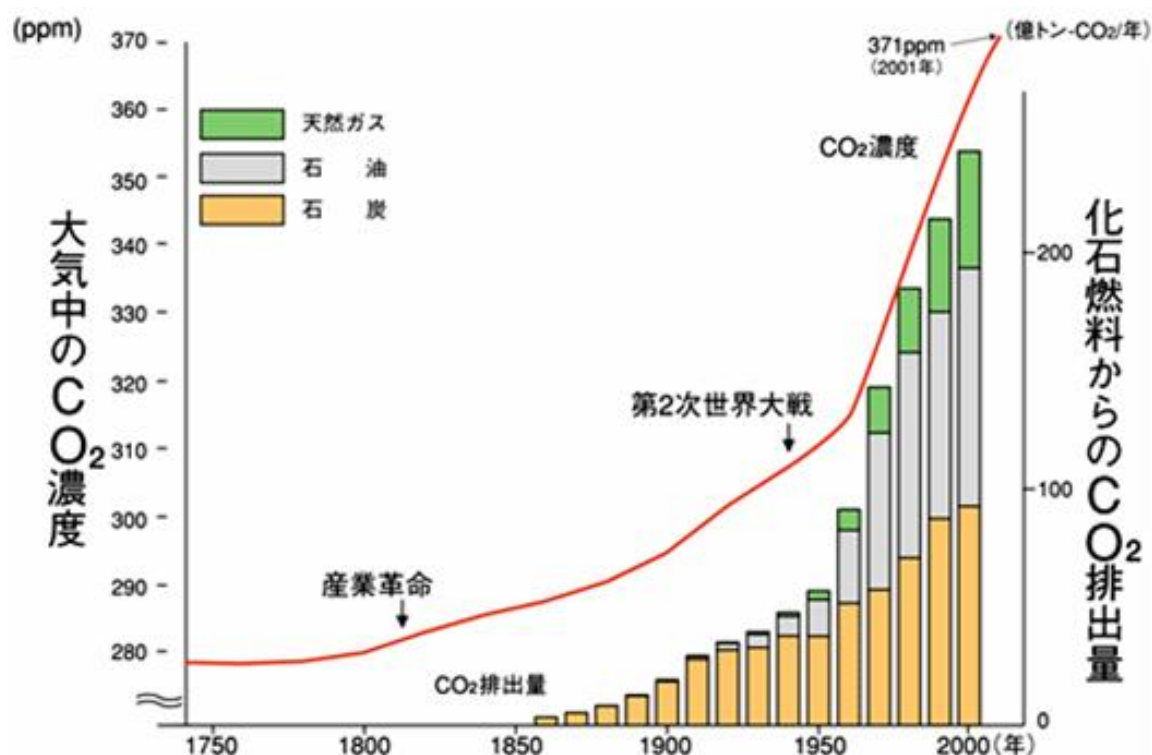



Fig.1-1 大気中の CO2 濃度の経年変化[1-1]

また，気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第３次報告書によれば，全球平均気温上昇の推移は Fig 1-2 のように予想されており，効果的かつ迅速な CO_2 排出削減が求められている．

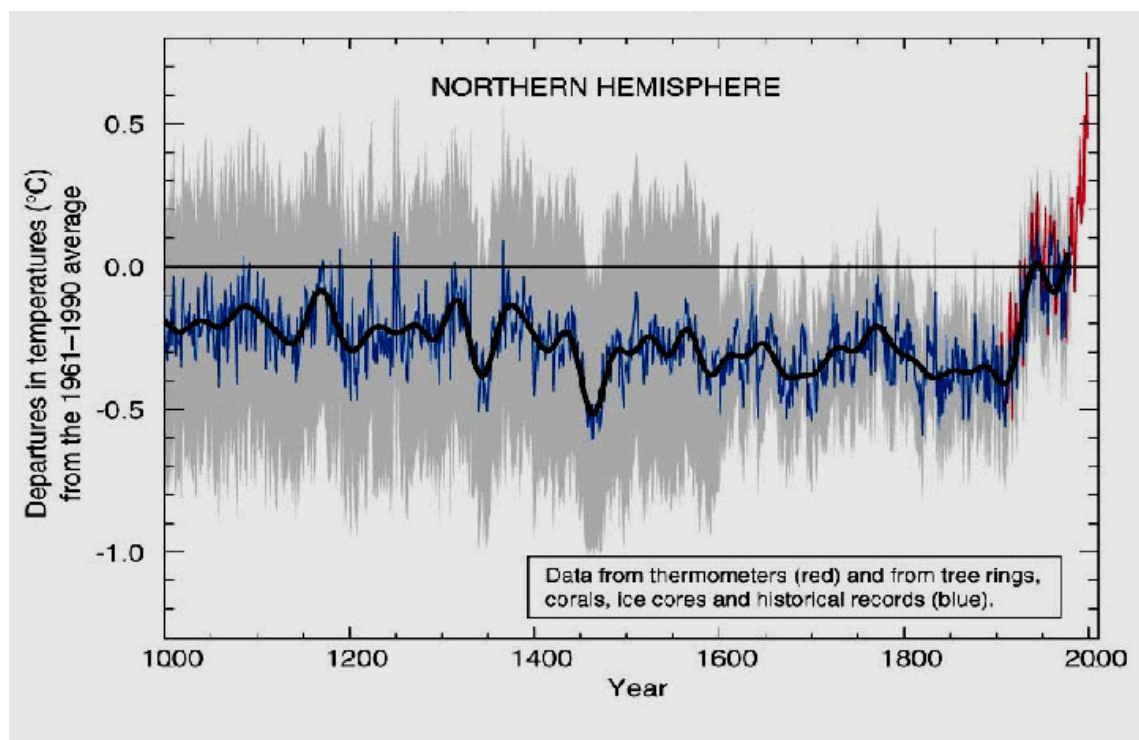



Fig.1-2 全球的気温上昇[1-2]

温暖化の防止に向けた国際法としての取り組みは，1992 年に採択され，1994 年に発効した国連気候変動枠組条約（UNFCCC）によって始まった[1-3]．この条約は国連加盟国 192ヶ国中 188 ヶ国と欧州共同体が批准されている．

条約では「生態系が気候変動に自然に適応し，食糧生産が脅かされず，かつ，経済開発が持続可能な態様で進行することができるような期限内に，気候系に対して危険な人為的干渉を及ぼすこととならない水準において大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させること」を目的としている．しかしながら具体的な温室効果が市の濃度安定化レベル・安定時期についてはこの条約では触れていない．

UNFCCC のもとで具体的な排出削減目標とスケジュールを定めたのが，1997 年に採択された京都議定書である．議定書は 2004 年にロシアが批准したことによって 2005 年に発効した．現在 163 ヶ国と欧州共同体が批准している．

京都議定書のもとでは，2008 年から 2012 年の５年間について，我が国は 1990 年比で 6%減の温室効果ガス排出割当が定められている．しかしながら国内の温室効果ガス排出量は Fig.1-3 のように推移しており，議定書の目標達成の目処は未だに立っていない．

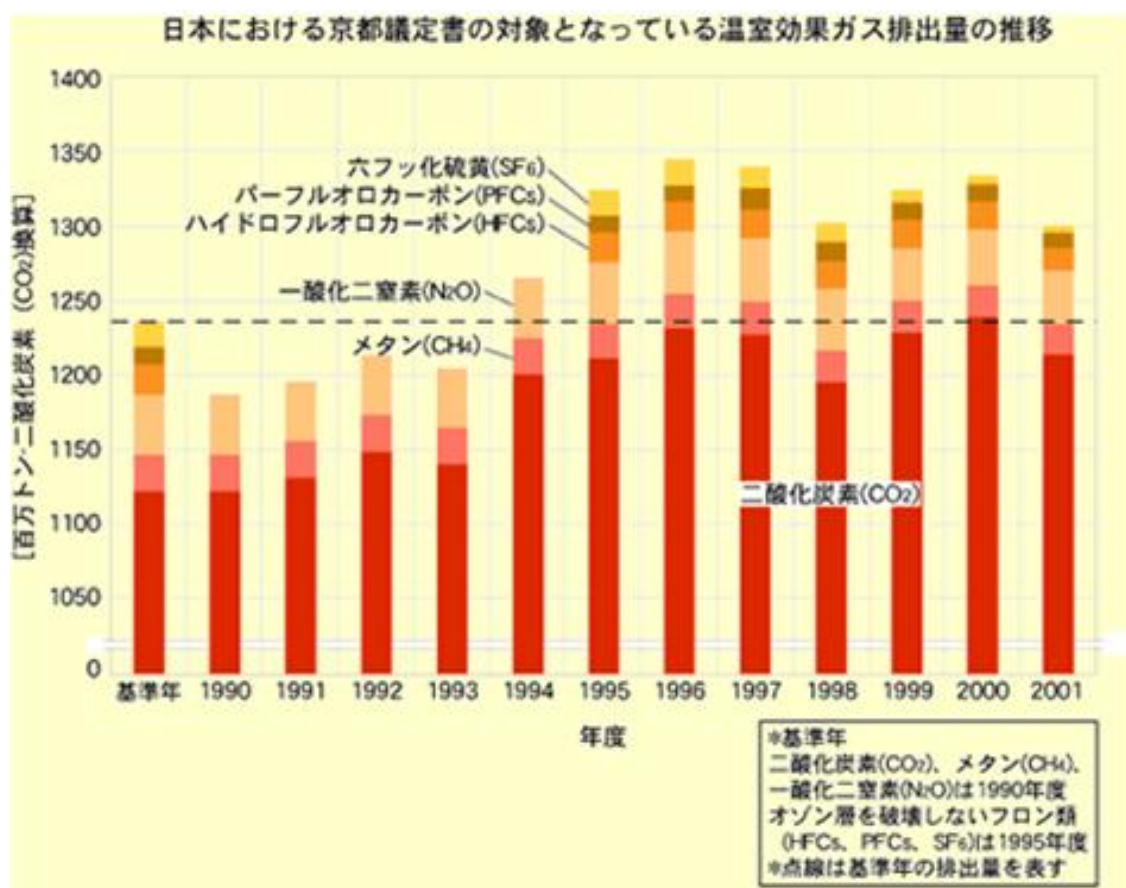



Fig. 1-3 国内における温室効果ガス排出量の推移[1-4]

日本政府の取り組みを見ると，2002 年に「地球温暖化対策推進大綱」が決定されており[1-4]，これに基づいて温室効果ガス削減の計画が策定されている．大綱では基本的な考え方として，

①環境と経済の両立
②ステップバイステップのアプローチ
③各界各層が一体となった取り組みの推進
④地球温暖化対策の国際的連携の確保

が言及されている．

また，2005 年には「京都議定書目的達成計画」が閣議決定され，京都議定書の達成目標が排出区分別に提示された．この中で中長期的視点から技術開発の推進が必要とされたのが本研究の関係する「CO_2の回収・貯留・隔離技術（CCS)」である．

1.1.2. 対策技術としての CCS

CCS は大規模な CO_2 の排出源である発電所・製鉄所・セメント工場などからの排気ガスより CO_2 を分離回収し，それを地中や海洋へ隔離することで，大気中への放出を抑える技術である．以下に，各 CCS 手法について述べる．

帯水層貯留

帯水層貯留は、水を多く保有した地中の帯水層へ CO_2 を圧入し，帯水層内の水に CO_2 を溶解させることで CO_2 を固定する[1-3]. 貯留対象となる帯水層には，CO_2 が急速に地表へと上昇することのない地質学的シール機能を有することが必要である．Fig.1-4 に示すように，CO_2 が地層水に溶解することや，溶解した CO_2 がイオン化し帯水層内の鉱物と反応して鉱物の一部となる（溶解トラップ，イオン化トラップ，鉱物化トラップ）が起こることで，CO_2 にかかる浮力がなくなり，地表に上昇してくる可能性が低くなる。このようなトラップが起きうる帯水層は高貯留性であると言える．

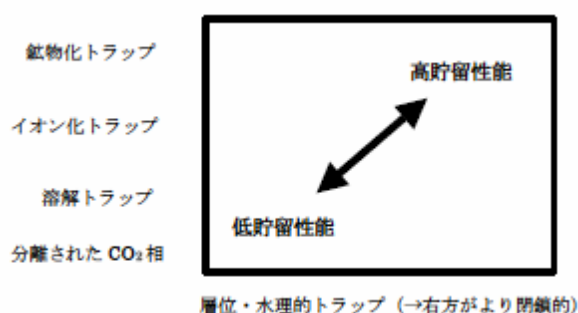



Fig.1-4 帯水層の貯留性能要素

海外では、地中帯水層への CO_2 圧入に関するエンジニアリング技術はほぼ実用化の域に達しつつある．ノルウェーのスレイプナー西ガス田では Statoil 社（ノルウェー国営石油会社）が天然ガス採掘の際に分離回収した CO_2 を年間百万トン規模で帯水層に圧入しており、既に実用規模での試験が行われている．

また、日本では、地球環境産業技術研究機構（RITE）が経済産業省の補助金交付を受け，帯水層の貯留性能の要素「CO2 地中貯留技術研究開発」を進めている[1-5]. このプロジェクトの一環として，2003 年には日本で初めて CO_2 を地下 1,100mの帯水層へ貯留する圧入実証試験が新潟県長岡市にある帝国石油岩野原基地で開始された．

貯留対象の帯水層は、その上に流体を通さない厚さ 100m 以上の不透水層を有している構造性帯水層であることが分かり，最も帯水層固定試験に適していると判断された．Fig.1-5 に CO_2 圧入の概念図を示す．

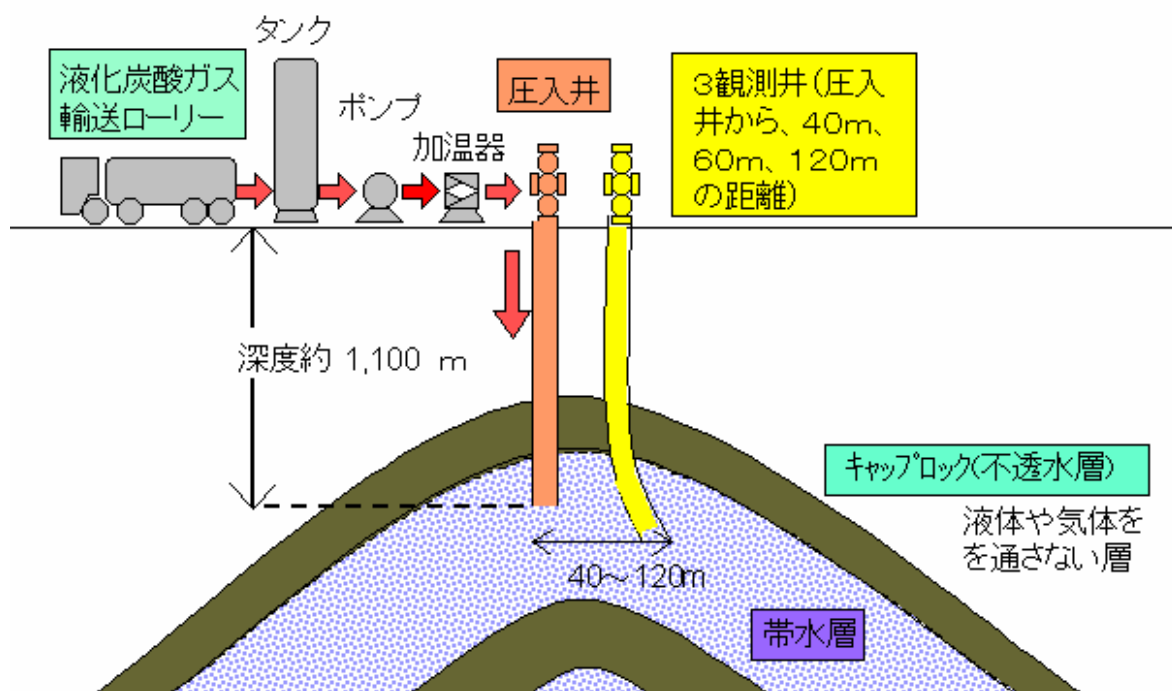



Fig. 1-5 帯水層貯留の概念図[1-5]

日本国内および近海での帯水層は約900 億t ものCO_2貯留能力があると試算されているが，多くの解決すべき課題がある．例えば，CO_2 圧入時および貯留後の CO_2 挙動に関する理解が十分ではないこと，長期の環境安全性に関する知見が明らかでないこと，CO_2 隔離に関するコスト効率あるいはエネルギー収支に関する分析が不十分であることが挙げられる．

特に，CO_2 圧入に伴う地層水圧の増加は貯留層岩盤の孔隙率や浸透性だけでなく，キャップロックの力学安全性やシール性にも大きく影響すると考えられる．キャップロックにクラックが生じる場合は帯水層からの CO_2 漏洩が懸念される．

海洋隔離

現在提案されている 3 種類の CO_2 海洋隔離技術について示す[1-6]．

①陸上からパイプで，気体や液体の CO_2 を直接海へ溶解希釈する方法

②Moving Ship 方式で，液体 CO_2 を海洋の中深層へ溶解する方法（Fig.1-6）

③液体 CO_2 をそのまま海底へ貯留する方法

RITE ではMoving Ship(航走船舶)による中層放出方式の溶解拡散型 CO_2 海洋隔離を提案している．この隔離技術は，海洋の自然混合・拡散に委ねる前に人為的に一定以上の希釈度を確保することで，海洋中層への海洋環境影響を極小化するものである．陸上プラントで燃焼排ガスから分離回収した CO_2 を液化して海上輸送し，沿岸から数 100km 沖で，船からパイプを吊り下げ，低速で曳航しながら深度 1,000～2,500mの海洋中に液滴状の CO2 を連続放出する．

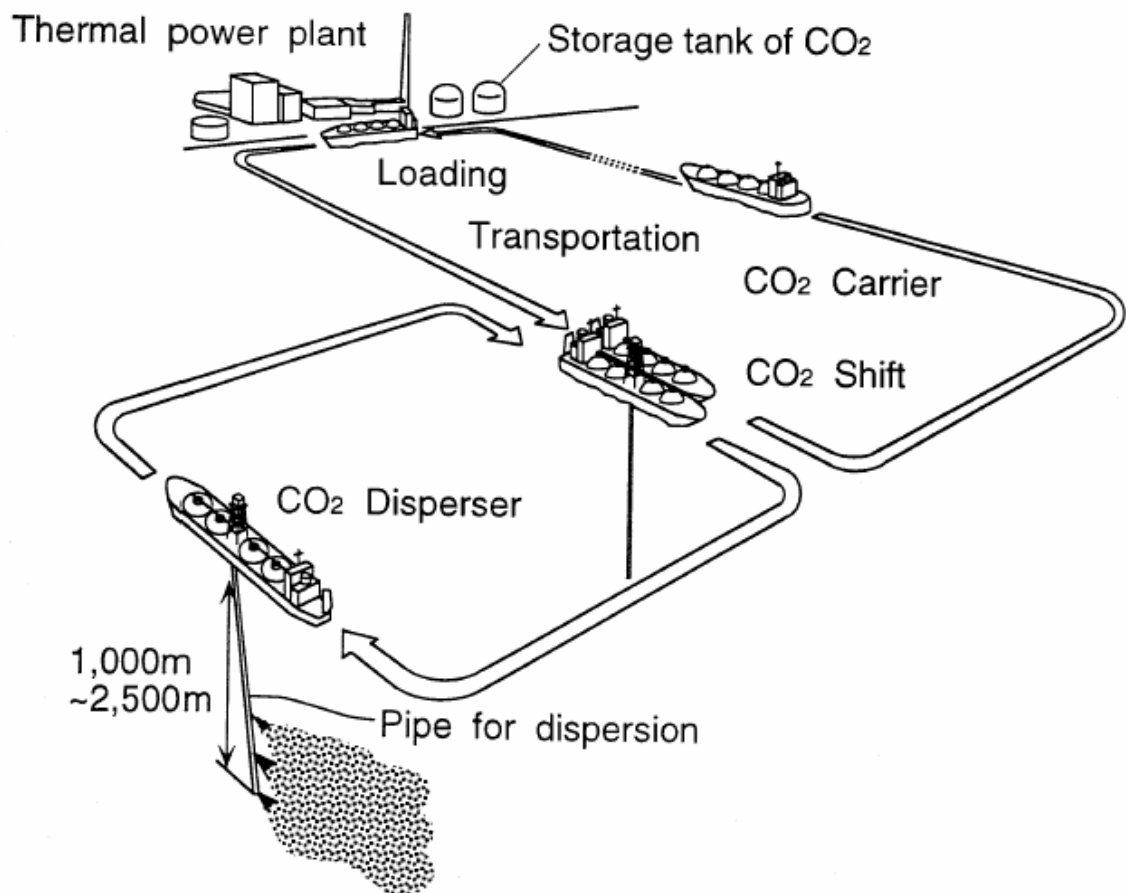



Fig.1-6　Moving Ship 方式の概念図[1-8]

この構想は次のような特徴を有している。

① 海洋中層の大量の海水中に CO_2 を溶解･希釈させることで，生物活動が盛んな表層付近や，底生生物・微生物等の多様性が重要と考えられる海底付近への影響を極力避ける.

② 放出点を移動させることで CO_2 の希釈を増進させる.

③ 船で輸送し，洋上から中層へほぼ鉛直に CO_2 を投入する方法を用いることで，長距離・大深度への対応がコストの急増を伴わずに可能であり，海域や深度の変更に対しても追随できる.

日本の CO_2 総排出量は年間約 12 億 t で，その約 12%が石炭火力発電所から出ていると言われている. 100 万 kW 級石炭火力発電所の稼働率を 70%, CO_2回収率を 85%とすると，年間約 400 万 t の液体 CO_2 が回収できる. そのような発電所 2.5 基を対象にすると，Moving Ship 方式では, CO_2 輸送船が 2 隻, CO_2 放出船が 2 隻でフル稼働になる計算である.

Moving Ship 方式における今後の課題として，液滴 CO_2 を放出した後，CO_2 は人為的なコントロールを失うため，放出直後における工学的な希釈目標を設定して技術開発を行う必要がある. この希釈目標は、環境影響の観点から設定される短期・長期の希釈率への要

求や，放出後の海洋内部での混合による自然希釈の速度とその程度に依存するため，希釈率を向上させる施策を検討する必要があると言える．

<u>炭層固定</u>

Fig.1-7 に CO_2 の炭層固定の概念を示す[1-7]．炭層固定は火力発電所等から排出される CO_2 を回収･分離し，高濃度の CO_2 としてボーリング孔を介して地下深部の炭層中に注入し固定する．この炭層固定は，炭層内に吸着しているメタン(以下，CH4)ガスを回収できる利点を持つ．これは，石炭が CO_2 を CH_4 の数倍吸着する原理を利用したものである．この原理により，炭層内に吸着されている CH_4 は CO_2 により置換されるので，CH_4 は回収され, CO_2 は炭層内に固定される．

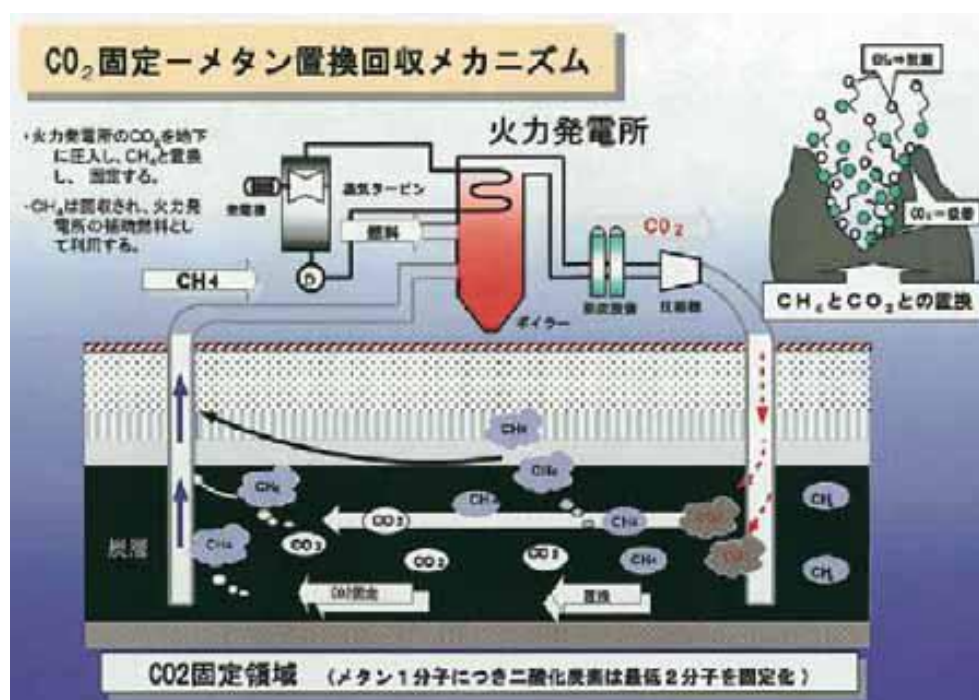



Fig.1-7 炭層固定概念図[1-7]

日本において炭層固定は基礎研究や情報収集段階であり，本格的な炭層固定への取り組みは成されていない．

米国では, 1995 年から民間企業が San Juan Basin 北部の Allison Unit で CO_2 による CBM（Coalbed Methane）の強制回収を実施している．またカナダでは，ARC（Alberta Research Council)が中心となり, Alberta 州の深部炭層に CO_2 を注入し，同時に CBM を回収する 1,500 万カナダドルのプロジェクトを進行している．

日本における休・廃止鉱山周辺地域には，膨大な未採掘の石炭資源と炭層 CH_4 ガスが埋蔵されている．そのため，不可採埋蔵量も利用すれば約 5 兆 m^3（約 100 億 t）の CO_2 を炭層内に固定する可能性を有している．また最近では，従来石炭採掘の対象でなかった

1000m 以深でも石炭系天然ガスが発見されており，CO_2 炭層固定のポテンシャルはさらに大きくなるものと考えられる．

炭層固定において，炭層に CO_2 を注入し固定する際，炭層における CO_2 の浸透率が固定量に大きく影響する．CO_2 を炭層に注入すると炭層内のマトリックスは膨張し，応力が増加するので，浸透率は減少することがわかっている．また CO_2 を注入した炭層では，石炭・水・CO_2 が反応することで微細な反応生成物が生成し，これが浸透率を減少させることも予想される．今後，炭層内の CO_2 浸透率を向上させる方法を検討する必要があると言える．

1.1.3 ハイドレートを利用した CO_2 貯留

帯水層貯留や海洋処分における最大の問題点は，CO_2 による貯留サイト周辺や処分領域における環境影響である．CO_2 が水に溶解すると水は酸性となるため，周辺の生態系に大きな影響を及ぼすことが考えられる．実際に，CO_2 を海洋処分するフィールド試験の際に環境団体からの抗議で試験中止になった事例もある．このように CO_2 を貯留する際，貯留対象地域における生態系に影響が少ないことが望ましい．

乾ら[1-8]は，CO_2 をハイドレートとして貯留する方法を提案している．

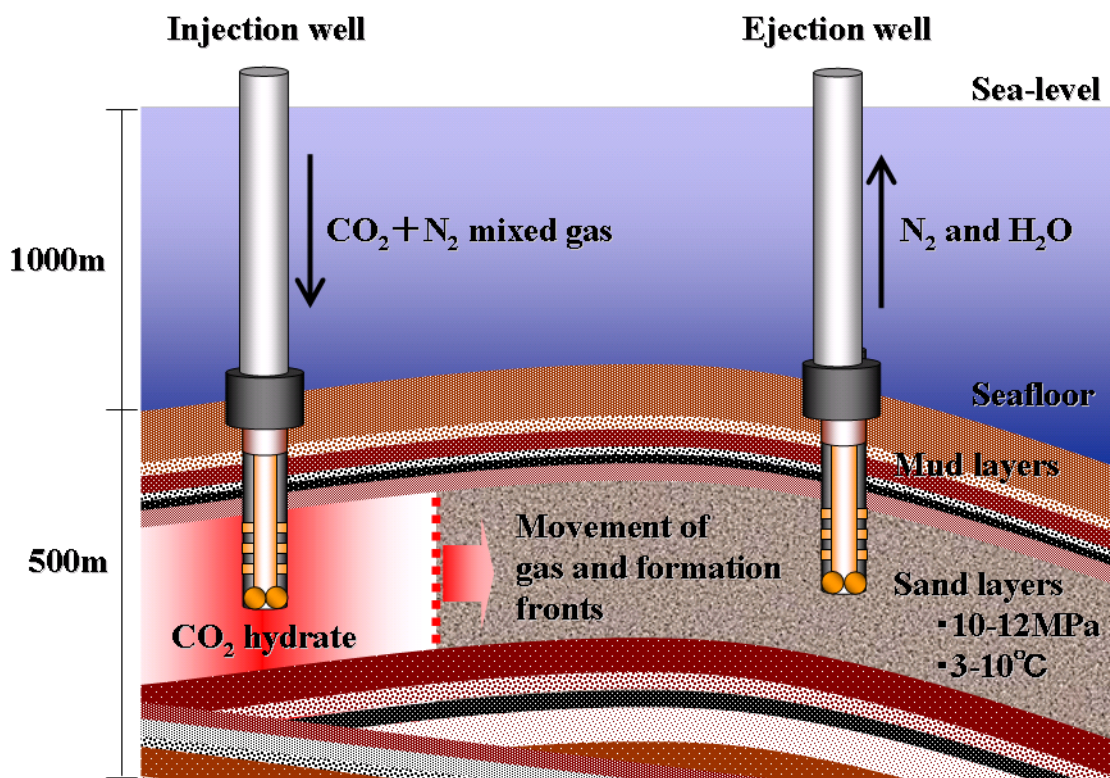



Fig.1-8 ハイドレートを利用した CO_2 貯留概念図[1-8]

この手法では，CO_2 を固体状物質として貯留するため，生態系へ及ぼす影響を大きく軽減でき、また長期にわたり貯留することができる．また，水が大量に存在することで多くの

CO_2 ハイドレートを生成させることでき，大規模に CO_2 を貯留することが期待できる．また，貯留ポテンシャルも帯水層貯留と比較して２倍ほど大きく，185-1880 億 t-CO_2 とされている．

貯留サイトは Fig.1-8 に示したような，水を多く含んだ海底堆積層を想定している．海底堆積層はハイドレートが十分安定して存在することのできる低温・高圧条件であるため，ハイドレートを大量に生成させることが可能である．

1.2. 資源事情

1.2.1. 国内への資源供給の現状

我が国をめぐるエネルギー資源の供給状況は，1970 年代の二度にわたる石油危機時から指摘され続けているように諸外国，特に中東地域に対する過剰な依存体質から脱却できずにいる. Fig.1-9 は 2006 年度における原油・天然ガスの輸入依存度を示しており，原油の場合そのうちの 90%弱が中東からの供給である. 市場におけるエネルギー資源の金融商品化も供給リスクの一要因になっており，我が国への資源供給体制はますます脆弱になりつつある.

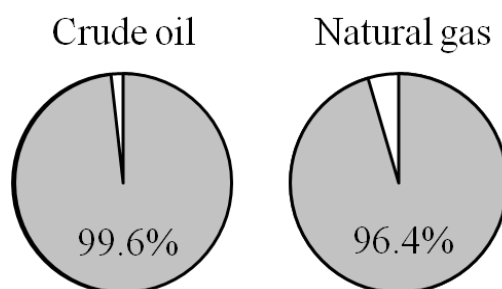



Fig.1-9　2006 年度における日本の石油・天然ガス海外依存度[1-9]

こうした状況下で昨今，国産の化石資源として注目されているのがメタンハイドレートである. 野尻ら[1-10]は輸入資源の代表である原油の供給リスクを定量化し，国産資源としてのメタンハイドレート開発の有効性について評価している. エネルギー源の分散という観点からも，メタンハイドレートの商用開発が求められている.

1.2.2. メタンハイドレート

非在来型天然ガスの一種であるメタンハイドレートは，水分子とメタン分子からなる包摂水和物で，白色の氷状固体である. 低温高圧下に存在するメタンハイドレートは日本近海に相当量賦存しているとされ,我が国の資源事情を大幅に改善しうるポテンシャルを秘めている. しかしながらメタンハイドレートの開発・事業化に向けた課題は依然として山積している.

第一に，生産技術の開発が求められる. メタンハイドレートは固体であるため在来型化石資源と異なり，自噴しない. そのため減圧・加熱・分解促進剤の注入等によりガス化して回収する必要がある. これについては現在，メタンハイドレート資源開発コンソーシアム（MH21）の生産手法開発グループにより研究が進められている.

開発における技術レベルが在来型化石資源と比較して高いため，コスト面での課題も大きい. 生産手法の選択，資源量評価のばらつき等不確定要素が大きいものの，現在予想されているメタンハイドレートの開発コストは 70$/Boe 程度とされ[1-11]，昨今の原油価格の

変動を加味した上で比較しても依然高い値となっている．

また，開発に伴う環境影響，特に地盤沈下や地滑りも懸念される要素である[1-12]．メタンハイドレートを含む地層は地質学的時間をかけて形成され，安定な強度メンバーとして海底下に存在する．地層全体に占めるメタンハイドレートの割合が数%にすぎないとは言え，直下のフリーガス層からのメタンガス漏洩等予想されるハザードも大きいため，モニタリング手法や対策技術の開発が求められている．

1.2.3. メタンハイドレート開発と CO_2 ハイドレート

メタンハイドレート開発の課題の一つが地盤強度の低下であることを先に述べたが，その対策技術として期待されているのが CO_2 を用いた置換回収技術[1-13]をはじめとする CO_2 ハイドレートによる地盤補強である．これは，開発段階において CO_2 を注入することで，CO_2 ハイドレートの生成熱を利用し生産を促進すると同時に，分解回収によって消失したメタンハイドレートの体積分を補い地盤強度の維持を目指すというコンセプトに基づいた手法である．回収の速度が極めて遅いとされ，置換回収そのものの実用化の可否は依然不透明なものの，開発済み地層への CO_2 注入による地盤補強などその応用の可能性は大きい．

また池川[1-14]はハイドレートを利用した CO_2 の海底下帯水層貯留とメタンハイドレート開発を併行して行うことによるコスト削減を目指し，Fig.1-10 のような 3 段階にわたる開発方法を提案している．

①メタンハイドレート層上部に CO_2 ハイドレートのシール層を形成．
②メタンハイドレート層下部から CO_2 ハイドレート生成熱を利用して地層を加熱しガス化．
③シール層にトラップされたメタンガスを回収する．

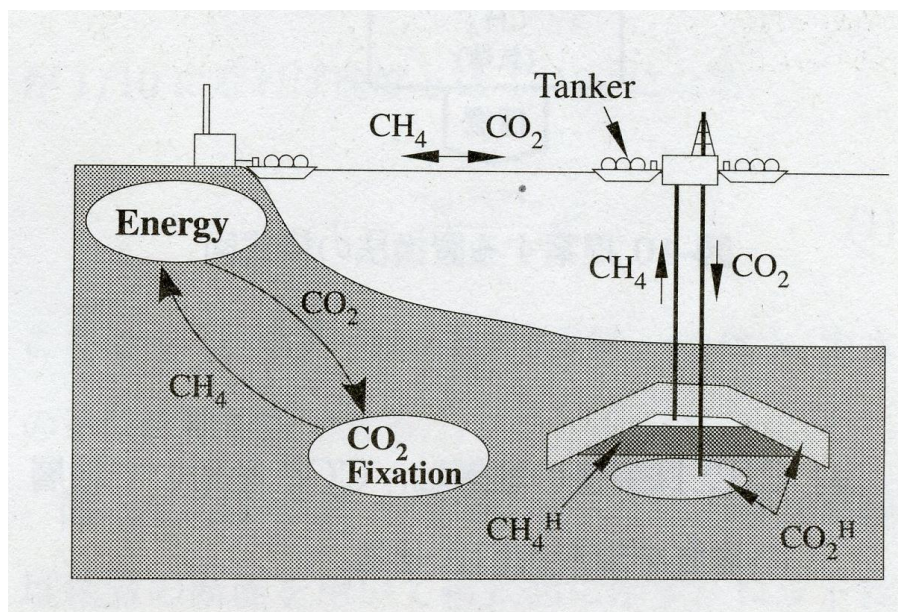



Fig.1-10 CO2 を利用したメタンハイドレート開発構想図[1-14]

1.3. ハイドレートについて

1.3.1. ハイドレートの結晶構造

ガスハイドレートは, ガス分子と水分子により構成される固体状の包接水和物である[1-15]. 低温・高圧条件で, ガス分子は水素結合により構成された水分子からなる格子に包接され, 3 種類の安定した構造を持つガスハイドレートが生成する. ガスハイドレートがとる構造はガス分子の大きさによって決定される(Fig.1-11). 現在のところ, 3 種類の結晶構造が確認されている. Fig.1-12 に水素結合から成る水格子の種類と, Fig.1-13 にガスハイドレートの結晶構造を示す.

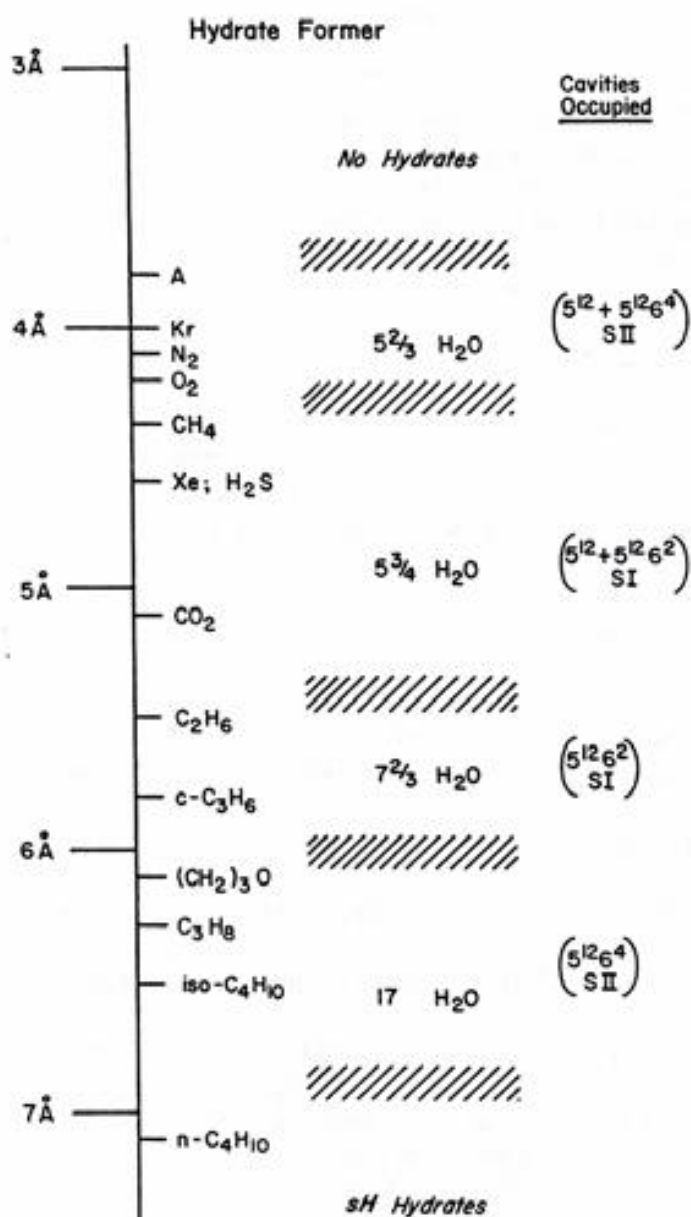



Fig.1-11 ゲスト分子の大きさとガスハイドレート構造の関係[1-15]

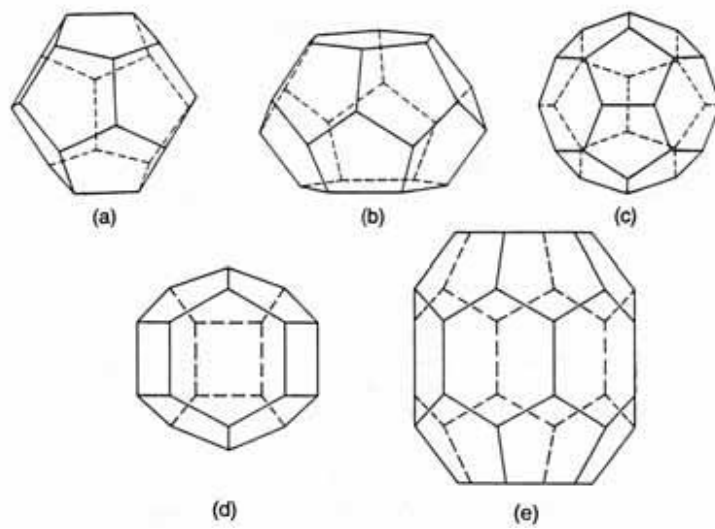



Fig.1-12 水格子の種類[1-15]
(a)S ケージ,512 (b)M ケージ,51262 (c)L ケージ,51264
(d)S'ケージ,435663 (e)U ケージ,51268

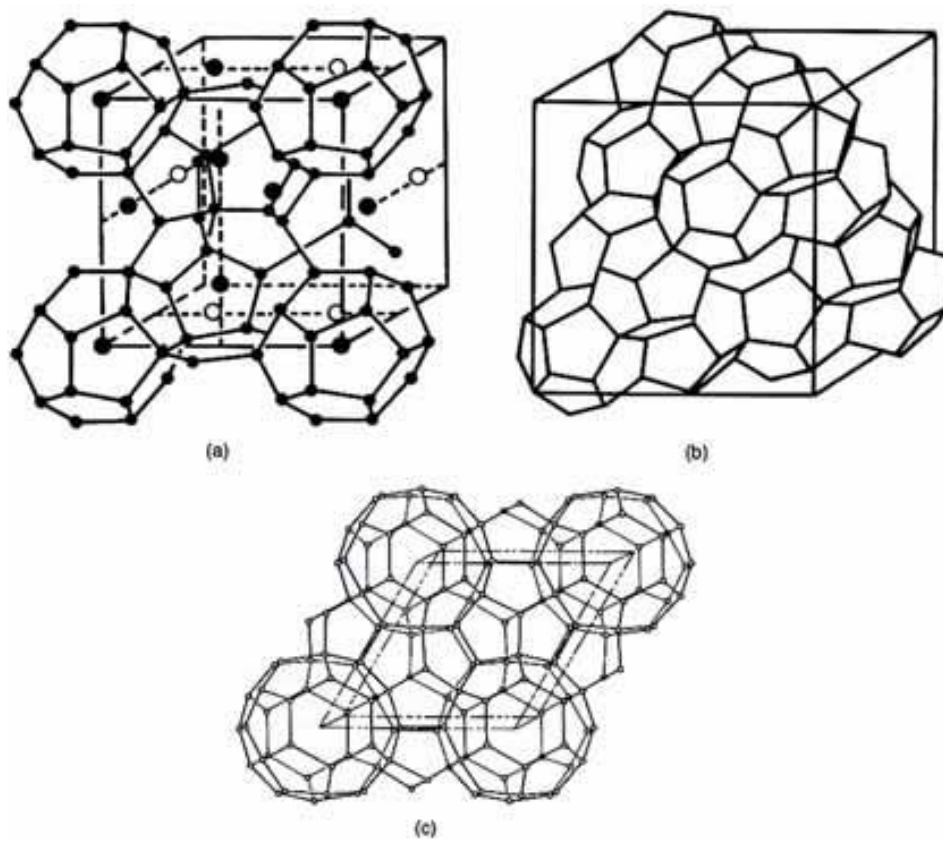



Fig. 1-13 ガスハイドレート構造[1-15]
(a)構造Ⅰ型 (b)構造Ⅱ型 (c)構造 H 型

1.3.2. CO_2 ハイドレートについて

CO_2 ハイドレートは構造Ⅰ型をとる．構造Ⅰ型ハイドレートは体心立方格子であり，格子定数は 1.2nm である．単位格子は, 5 角形の面が 12 個からなる 12 面体の S-cage 2 個と 5 角形の面が 12 個, 6 角形の面が 2 個からなる 14 面体の M-cage 6 個から構成される. S-cage の内径は 0.51 nm , M-cage は 0.58 nm である. CO_2 ハイドレートの単位格子を構成する 8 個の cage 全てに CO_2 分子が包接されると仮定すると, CO_2 ハイドレートの分子式は CO_2・5.75 H_2O で表される．それぞれの構造の特徴を Table 1-1 に示す.

Table 1-1 ガスハイドレート各構造の特徴[1-15]

Structute		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
Crystal System		Cubic	Cubic	Hexagonal
Space Group		Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Lattice Description		Body Centered	Diamond	
Lattice Parameter, Å		a=12	a=17.3	a=12.26, c=10.17
water molecule/unit cell		46	136	34
number of cages	S-cage	2	16	3
	S'-cage	0	0	2
	M-cage	6	0	0
	L-cage	0	8	0
	U-cage	0	0	1

また，N_2 ガスなどの小さいガス分子からなるガスハイドレートは構造Ⅱ型をとる．構造Ⅱ型ハイドレートの単位格子は 5 角形の面が 12 個からなる 12 面体の S-cage 16 個と 5 角形の面が 12 個，6 角形の面が 4 個からなる 16 面体の L-cage 8 個から構成される．構造Ⅱ型ハイドレートの単位格子を構成する 24 個の cage 全てに N_2 分子が包接されると仮定すると, N_2 ハイドレートの分子式は N_2・5.67 H_2O で表される.

1.3.2. CO_2 ハイドレートに関する既往の研究

1810 年代に Sir Humphry Davy が，塩酸水溶液を 9℃以下に冷却すると，水溶液中に固体が生成することを発見した．その後 Davy の研究を基に Faraday がその固体成分を分析し, Cl に H_2O が水和した結晶固体であることが分かった．これを「ガスハイドレート」と名づけたのは Davidson である.

1930 年代になると，アメリカでは石油や天然ガス工業が盛んとなり，採掘した石油や天然ガスの輸送パイプラインで起きる閉塞事故が問題となった．この閉塞事故に関する研究で Hammerschmidt は，閉塞事故の原因がパイプラインで生成する氷ではなく，ガスハイドレートであることを明らかにした．その後，ガスハイドレートに関する研究が盛んに行

われることとなる.

1960 年代に入ると, Makogon が旧ソビエト連邦の永久凍土地域において, 天然ガスハイドレートが多量に存在することを報告した. これをきっかけにしてその後 Makogon や Kvenvolden などによって, 地球上の永久凍土地域や海底堆積層に存在している天然ガスハイドレートの賦存量が推定され, 天然ガスハイドレートが新たなエネルギー源として認識されるようになった.

日本では, 1995 年に石油公団により, 日本近海での天然ガスハイドレート資源調査が始まり, 日本周辺の海域に CH_4 を主成分とした天然ガスハイドレートが多く存在することが確認された.

最近では, Ohgaki により, CO_2 ハイドレートの生成熱を熱供給剤として CH_4 ハイドレートの分解吸熱反応を促進する方法が提案されている. また、Komai et al.は CO_2 ハイドレートが CH_4 ハイドレートよりも高温・低圧側で容易に生成することに着目し, CO_2 による CH_4 ハイドレート置換反応を利用した CH_4 ハイドレートの開発方法を提案している. このように CH_4 ハイドレートの資源の開発に伴い, 地球温暖化現象の原因である CO_2 排出の削減方法として CO_2 ハイドレートが注目されるようになった.

CO_2 貯留を前提とした研究では, Ohgaki, Aya, Shindo は, 液体 CO_2 と CO_2 ハイドレートの密度差を利用し, 深度 6000m の深海底窪地に液体 CO_2 を CO_2 ハイドレート膜でシールして貯留する方法を提案している. また, 羽田らは, CH_4 ハイドレートの開発の際に, CH_4 ハイドレート貯留層の上部に CO_2 ハイドレート層による人工天盤を形成させ, CH_4 ハイドレートの開発の際に生じる地滑り, CH_4 ガスの海中への漏洩を防止する方法を提案している.

Xiaochun らは, 海底面もしくは海底面近傍の軟弱な堆積層に液体 CO_2 を貫入させて CO_2 ハイドレートの天盤被覆層を形成させることで, その下に安定的に CO_2 を貯留する方法を提案している.

1.4. 目的

CO_2ハイドレートの生成速度に関しては, Clarke et al. [1-16]によるバルク実験をはじめとした先行研究がおこなわれている．しかしながら生成した無数のハイドレート球の平均球径をもとに生成速度算出に重要なパラメータである反応表面積を決定するなど，課題は多い．また，CO_2 ハイドレートを H_2O-CO_2 気液界面に生成させた実験も行われてはいるものの，第 2 章で言及するハイドレート膜からの CO_2 の供給についてモデル化された例はない.

ハイドレートを利用した CO_2 貯留の課題として挙げられるのが，CO_2 ハイドレート生成フロントにおける閉塞現象である．これをコンピューター上で再現しようとする場合，ミクロスケールでの閉塞シミュレーションが必要となる．本研究ではこのようなシミュレーション時の使用に耐えうるような，接触面積の固定化・気液界面での物質移動の再考を施した CO_2ハイドレートの生成速度モデルの構築を目的とする.

第 2 章 CO_2 ハイドレートの生成モデル

2.1. 生成モデルに関する先行研究

2.1.1. フガシティモデル

Englezos et al. [2-1] は実験対象をメタンおよびエタンとし，バルク容器で攪拌しながらハイドレートの生成を行った場合，以下に示す 3 段階によって反応が進行するものとした．なお，バルク容器内において，ハイドレートは任意の点に無数に球状に生成すると仮定されている．

①気体分子の H_2O への溶解
②気体分子のハイドレート粒子周りの境膜内への拡散
③ハイドレート表面の水分子のケージへの吸着によるハイドレート生成

Malegaonkar, et al. [2-2] は，上記の②と③の段階を式（2-1）と表現した。

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_p = K^* A_p \left(f_i^b - f_i^{eq}\right) \tag{2-1}$$

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \tag{2-2}$$

ここで，

$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_p$：ハイドレート生成量（mol）

A_p　：ハイドレート粒子の表面積（m^2）
f_i^b　：H_2O 中の気体分子のフガシティ（Pa）
f_i^{eq}　：ハイドレート表面での気体分子の平衡フガシティ（Pa）
K^*　：境膜内への拡散及び吸着を包括した生成速度係数（mol/Pa m^2）
k_r　：生成速度係数（mol/Pa m^2）
k_d　：物質移動係数（mol/Pa m^2）

このモデルには以下の問題点がある．
①s I 型のハイドレートに限る．
②生成後 100 分程度の生成速度を線形とした 「初速」を得たい場合のみ採用でき，膜厚の

成長に伴う生成速度の逓減を表現できていない.
③気体分子の濁度分布によって生成速度の信頼性が大きく左右される.
なおこのモデルは圧力を駆動力としているため，例えば流れ場において濃度の変化がある場合の生成に適用することができず，実用的でないとの指摘がある．また，バルク容器で無数に生成したハイドレート球の球径の平均値をもとに A_p を決定しているため，その信頼性は統計的なものにすぎない.

2.1.2. 物質移動モデル

Noyes et al.（1987）は一般の結晶成長について，成長速度は溶液から結晶表面への拡散によって表現できるとし，以下の式を示した［1-16］.

$$\frac{dn}{dt} = k_d A(C - C_{eq}) \tag{2-3}$$

k_d　：拡散係数(mol/m² s)
C　：溶液の濃度(mol/mol)
C_{eq}　：平衡濃度(mol/mol)

また, Mullin et al. [2-3] は反応を Englezos et al. 同様 3 段階からなるとし, CO_2 のハイドレートへの反応表面での濃度を Fig.2-1 のように C_i として，生成モデルを示した.
拡散は溶液濃度 C と反応表面での濃度 C_i から，（2-3）式同様に(2-4) 式で表せる.

$$\frac{dn}{dt} = k_d A(C - C_i) \tag{2-4}$$

結晶の生成は反応表面の過飽和度を駆動力として速度が決定され, C_i と C_{eq} を用いて(2-5)式で表現される.

$$\frac{dn}{dt} = k_r A(C_i - C_{eq}) \tag{2-5}$$

ここで k_r （mol/m² s）は生成速度係数である.

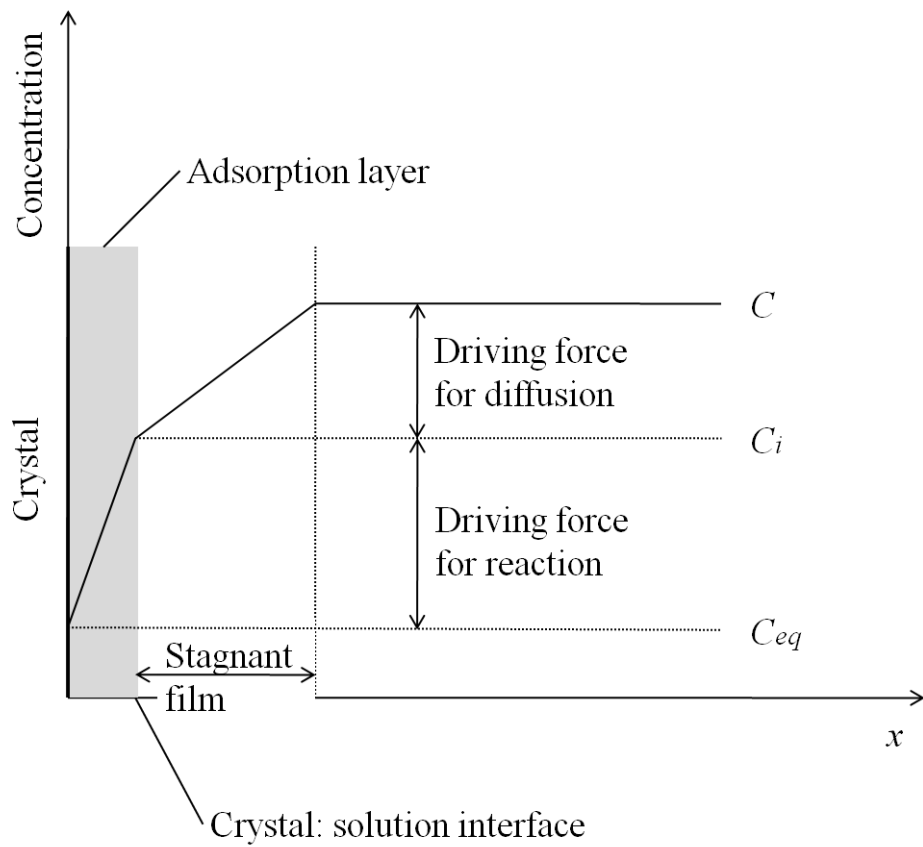



Fig.2-1 Mullin による生成モデルの概図

(2-4)(2-5)式から C_i を消去して生成速度式(2-6)が与えられる.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{A(C - C_{eq})}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}} \tag{2-6}$$

このモデルにおける問題点として，飽和溶液からの CO_2 供給を仮定しているため,ガスフロント側からの CO_2 供給による生成を表現できていないことが挙げられる.

2.2. 本研究で提案する生成モデル

本研究での CO_2 ハイドレート生成モデルでは，Fig.2-2 のような CO_2-H_2O 反応機構を想定する．

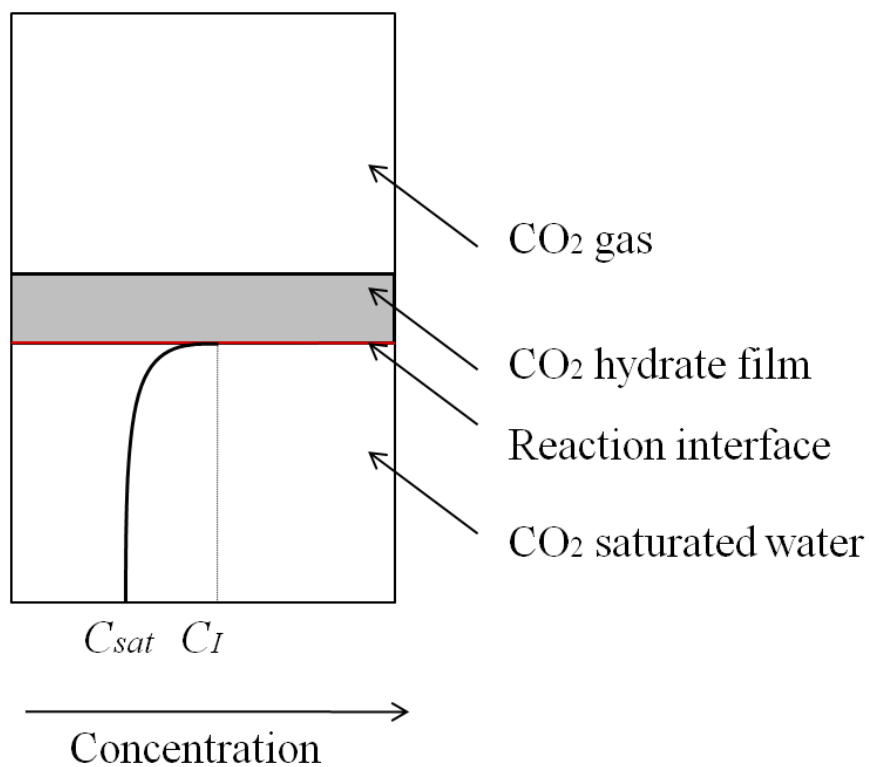



Fig.2-2 反応機構概図

CO_2 ハイドレートはまず CO_2-H_2O 界面に生成し，その後 CO_2 ハイドレート膜は H_2O 方向に均一に成長すると仮定する．本モデルでは，ハイドレート下面（反応表面）での物質収支（Fig.2-3）に着目する．

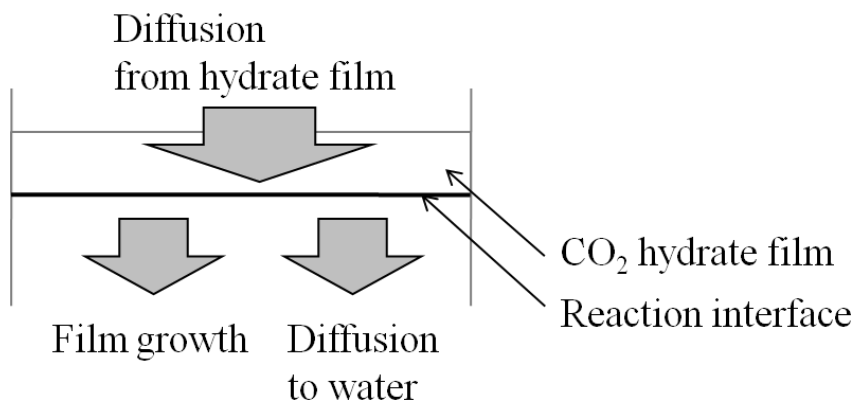



Fig.2-3 反応表面での物質収支

2.3. ハイドレート膜からの CO_2 供給

CO_2 の供給は反応表面上部のハイドレート膜中拡散による.

Demurov et al. [2-4] によれば, ハイドレート内の拡散速度は駆動力を 2 点間のケミカルポテンシャル差とした式で表される. 本研究ではハイドレート上面と下面のフガシティ差を駆動力として拡散を表現する.

拡散係数を k_{Dh} (m²/Pa s), 反応表面積 A (m²), 反応表面でのフガシティを f_I (Pa), CO_2 ガス中の圧力を f_g (Pa) , ハイドレートの膜厚を $h(t)$ (m)とすれば, ハイドレート下面に供給される CO2 の体積は(2-7)式となる.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{k_{Dh}}{h(t)} A\left(f_g - f_I\right) \tag{2-7}$$

ここで, $h(t)$ は時間の関数であり, ハイドレートの生成が進行し膜厚が厚くなるにつれ CO2 の供給量が減少, 生成速度が逓減していく様を表現できている.

なお f_I を直接計測することができないため, C_I(mol/mol) と f_I の関係は, 反応表面が飽和に近い状態であることから, ヘンリーの法則より定数 H(Pa) を用いて

$$f_I = HC_I \tag{2-8}$$

と便宜的に表現する.

2.4. CO_2の消費

2.4.1. CO_2ハイドレートの生成

CO_2の消費はハイドレートの生成，及び水中への拡散の２つによる．

生成の速度モデルは式(2-5)で挙げたように，生成速度係数 k_f(m s)，反応表面での CO_2濃度 C_I 及び平衡濃度 C_{eq}(mol/mol) を用いて(2-9)式のように表わされる．

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_f A\left(C_I - C_{eq}\right) \tag{2-9}$$

2.4.2 CO_2の H_2O への拡散

水中への拡散フラックスは拡散係数 D_w(m2/s)，直下セルでの CO2 濃度 C_k(mol/mol)を用いて，

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D_W A \left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_I = D_W A \frac{C_I - C_k}{\Delta z} \tag{2-10}$$

と表わされる．H_2O における CO_2の拡散係数 D_wは Wilke-Chang の式[2-5]によって以下のように与える．

$$D_W = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\varphi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \times 10^{-4} \tag{2-11}$$

ここで T は温度，ϕ（=2.26）は会合パラメータ，M_B（=18 g/mol）は H_2O の分子量，V_A（=34cm3/mol）は CO_2のモル体積である．また η_Bは H_2O の粘度であり，

$$\eta_B = -0.4199 \log(T - 273.15) + 2.2057 \quad \text{(m Pa s)} \tag{2-12}$$

で与えられる．

物質の収支からなる CO_2ハイドレートの生成速度モデル式は，

$$\frac{k_{Dh}}{h(t)}\left(f_g - HC_I\right) = k_f\left(C_I - C_{eq}\right) + D_W\frac{C_I - C_k}{\Delta z} \tag{2-13}$$

となり，これを C_I について解くと，

$$C_I = \frac{k_{Dh} f_g + k_f C_{eq} h(t) + D_w \dfrac{C_k}{\Delta z} h(t)}{k_{Dh} H + k_f h(t) + \dfrac{D_w}{\Delta z} h(t)} \tag{2-14}$$

のように表わされる．CFD の際はこれを毎ステップごとに(2-3)式に代入して，生成速度とする．なお k_f, k_{Dh} は未知数であり，実験データとのフィッティングにより導出する．

2.5. 本モデルにおける駆動力について

前節で示した(2-3)式に(2-14)式を代入すると, (2-15)式となる.

$$\frac{\partial n}{\partial t}=k_f A\left(\frac{k_{Dh}f_g+k_f C_{eq}h(t)+D_w\dfrac{C_k}{\Delta z}h(t)}{k_{Dh}H+k_f h(t)+\dfrac{D_w}{\Delta z}h(t)}-C_{eq}\right) \tag{2-15}$$

t=0 の時, $h(t)$=0 となるので, 生成初期状態での生成速度は(2-16)式となる.

$$\frac{\partial n}{\partial t}=k_f A\left(\frac{f_g}{H}-C_{eq}\right) \tag{2-16}$$

この駆動力は, P-C 平衡図で考えると以下の矢印部分で示される.

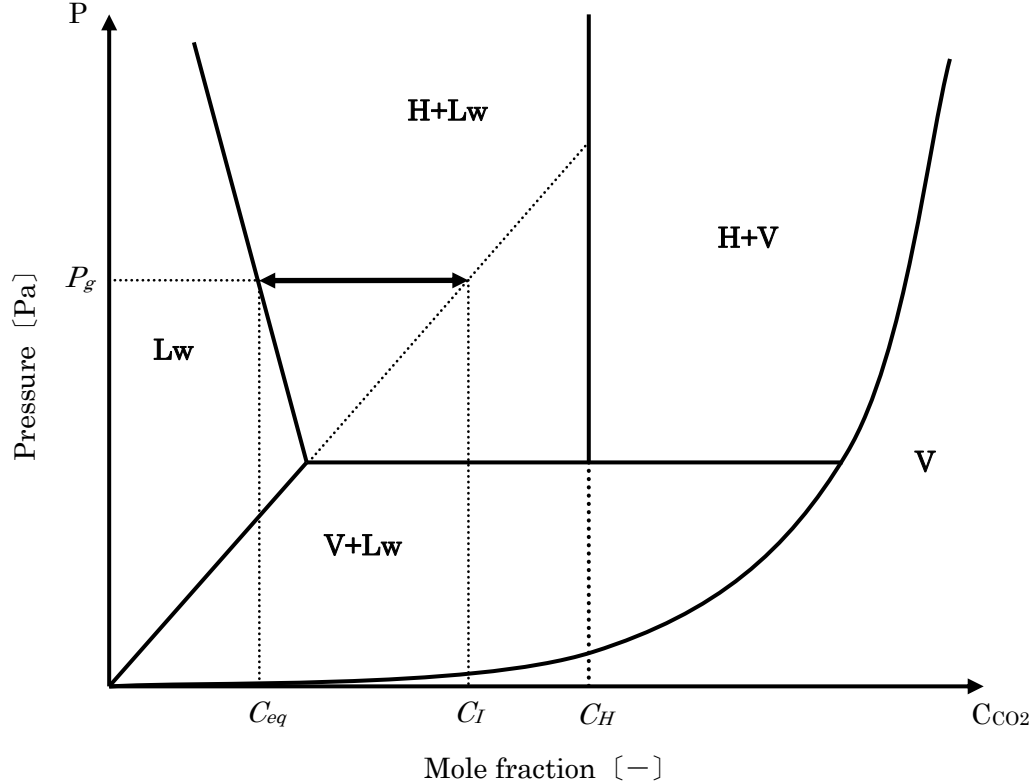



Fig. 2-4 CO_2 と H_2O の圧力-モル分率平衡図

2.5.1. 駆動力に関する先行研究

本研究で用いる駆動力については Sean et al. [2-6] を参考にした. Sean は, メタンハイドレートの分解過程での駆動力について, ハイドレートとメタン溶液のギブスの自由エネルギー差を用いて説明している.

分解速度 F は(2-20)式のように表わされる.

$$F = k\Delta G \tag{2-17}$$

ここで, k は分解速度係数であり, 温度と圧力に依存する.

1mol のメタンハイドレートが分解し, メタンガスとメタン水溶液となる場合, ギブスの自由エネルギー差は(2-18)式で表わされる.

$$\Delta G = G^H(Q) - \left\{G^L(S) + G^V(U)\right\} \tag{2-18}$$

ここで $G^H(Q)$は分解圧力 P_2 下（Fig.2-5 の Q 点）でのハイドレート 1mol あたりの自由エネルギーであり, $G^L(S)$, $G^V(U)$ はそれぞれ分解によってできたメタン水溶液(S 点) とメタンガス(U 点)の自由エネルギーである.

1mol のハイドレートは 1mol のメタンと h_w mol の H_2O からなる. よって分解圧力 P_2 下でのハイドレートの自由エネルギー$G^H(Q)$ は(2-19)式で表現できる.

$$G^H(Q) = \mu_M^H(Q) + h_w \mu_W^H(Q) \tag{2-19}$$

ここで, μ_M^H はハイドレート中のメタンのケミカルポテンシャル, μ_W^H はハイドレート中の H_2O のケミカルポテンシャルである.

メタンとメタン溶液のケミカルポテンシャルは平衡理論によりそれぞれ(2-20)(2-21)で表わされる.

$$\mu_M^V(U) = \mu_M^L(S) \tag{2-20}$$

$$\mu_W^V(U) = \mu_W^L(S) \tag{2-21}$$

$\mu_M^L(S)$ と $\mu_W^L(S)$ はそれぞれメタン溶液中のメタン, H_2O のケミカルポテンシャルであり, $\mu_M^V(U)$ と $\mu_W^V(U)$はそれぞれ気相中のメタン, H_2O のケミカルポテンシャルである.

ギブスの自由エネルギーはモル数にケミカルポテンシャルを乗じたもので表わされるため, (2-20)(2-21)はそれぞれ

$$1\times\mu_M^V(U)=1\times\mu_M^L(S) \tag{2-20}$$

$$h_W\mu_W^V(U)=h_W\mu_W^L(S) \tag{2-21}$$

となり, Q 点での気相と液相の自由エネルギーの合計は(2-22)となる.

$$G^L(S)+G^V(U)=\mu_M^L(S)+h_W\mu_W^L(S)=\mu_M^V(U)+h_W\mu_W^V(U) \tag{2-22}$$

よって分解圧力 P_2 下でのハイドレートの自由エネルギーと, 気相と液相の自由エネルギーとの差は(2-23)式によって示される.

$$\begin{aligned}\Delta G&=G^H(Q)-\left\{G^L(S)+G^V(U)\right\}\\&=\left\{\mu_M^H(Q)-\mu_M^L(S)\right\}+h_W\left\{\mu_W^H(Q)-\mu_W^L(S)\right\}\\&=\left\{\mu_M^H(Q)-\mu_M^V(U)\right\}+h_W\left\{\mu_W^H(Q)-\mu_W^V(U)\right\}\end{aligned} \tag{2-23}$$

次に, (2-23)で表わされた駆動力を, 液相中のメタン濃度で表わすことを考える.

ハイドレート中のメタン及びH2Oのケミカルポテンシャルは平衡図のハイドレート相内で同じである. 図の H+Lw 相内の場合, ケミカルポテンシャルは液相中のメタン濃度で表わすことができる. しかしながらこの領域内ではハイドレートと液相が非平衡状態で共存するため, 平衡濃度を用いることができない.

そこで Fig.2-5 のような仮想的な液相での平衡濃度(直線 MM')を仮定し, これによってケミカルポテンシャルを表現することを考える. この妥当性については後に述べる.

MM'上の濃度 x_R を用いれば, ハイドレート中のメタン及び H2O のケミカルポテンシャルは(2-24)(2-25)で表わされる.

$$\mu_M^H(Q)=\mu_M^L(R)=\mu_M^*+RT_1\ln x_R \tag{2-24}$$

$$\mu_W^H(Q)=\mu_W^L(R)=\mu_W^0+RT_1\ln(1-x_R) \tag{2-25}$$

ここでμ_M^* とμ_W^0 はそれぞれ基準状態でのケミカルポテンシャルであり．x_R は P_2 下での仮想濃度である．

同様に液相中のメタン及び H2O のケミカルポテンシャルは(2-26)(2-27)で表わされる．

$$\mu_M^L(S) = \mu_M^V(U) = \mu_M^* + RT_1 \ln x_S \tag{2-26}$$

$$\mu_W^L(S) = \mu_W^V(U) = \mu_W^0 + RT_1 \ln(1 - x_S) \tag{2-27}$$

x_s は P_2 下での平衡濃度であり, Fig. の S 点に相当する．

以上より，駆動力ΔG は(2-28)式となる．

$$\begin{aligned}\Delta G &= G^H(Q) - \{G^L(S) + G^V(U)\} \\ &= RT_1 \ln \frac{x_R}{x_S} + h_W RT_1 \ln \frac{1 - x_R}{1 - x_S}\end{aligned} \tag{2-28}$$

(2-28)において，x_R と x_S は 10^{-6} 程度の微小な値をとり，かつ h_w は 10^0 のオーダーであるため，第二項は無視でき，

$$\Delta G = RT_1 \ln \frac{x_R}{x_S} \tag{2-29}$$

と表現できるため，分解速度 F は

$$F = kRT_1 \ln \frac{x_R}{x_S} \tag{2-30}$$

となる．

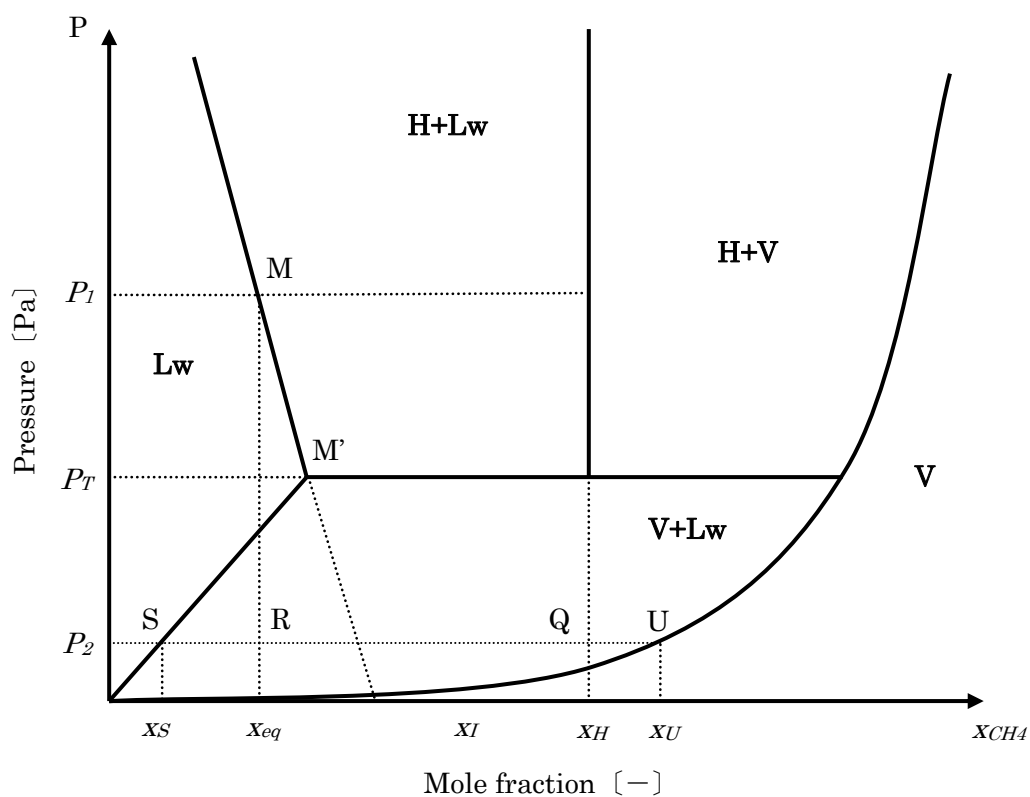



Fig. 2-5 CH_4 と H_2O の圧力-モル分率平衡図

仮想平衡濃度について

仮想平衡濃度 x_R については，以下のような熱力学的説明がなされている．

圧力が P_1 の場合，H-Lw 相内においてハイドレート中と液相中ではメタンのケミカルポテンシャルは等価であり, (2-31)で表わされる．

$$\mu_M^H(N)=\mu_M^H(P_1,T_1,x_H)=\mu_M^L(M)=\mu_M^L(P_1,T_1,x_{eq}) \qquad (2\text{-}31)$$

x_H はハイドレート中のメタンのモル分率, x_{eq} は液相中ではメタン濃度である．

等温過程で平衡線上に圧力を微小に変化させた場合, (2-31)は(2-32)のように表現される．

$$\mu_M^H(P_1,T_1,x_H)+\left[\frac{\partial\mu_M^H}{\partial P}\right]_{T=T_1}dP$$

$$= \mu_M^L\left(P_1, T_1, x_{eq}\right) + \left[\frac{\partial \mu_M^L}{\partial P}\right]_{T=T_1} dP \tag{2-32}$$

また，平衡線上では(2-33)が成立する．

$$\left[\frac{\partial \mu_M^H}{\partial P}\right]_{T=T_1} = \left[\frac{\partial \mu_M^L}{\partial P}\right]_{T=T_1} \tag{2-33}$$

一方理想希薄溶液であることを仮定すれば，液相中のメタンのケミカルポテンシャルは(2-34)で表わされる．

$$\mu_M^L\left(P, T, x\right) = \mu_M^*\left(P, T\right) + RT \ln x \tag{2-34}$$

(2-33)(2-34)より，

$$\left[\frac{\partial \mu_M^H}{\partial P}\right]_{T=T_1} = \left[\frac{\partial \mu_M^*}{\partial P}\right]_{T=T_1} + RT\left[\frac{\partial \ln x}{\partial P}\right]_{T=T_1} \tag{2-35}$$

液相中のメタンのモル体積を v_L とすれば，熱力学的に

$$\left[\frac{\partial \mu_M^*}{\partial P}\right]_{T=T_1} = v_L \tag{2-36}$$

圧力による xH の変化を無視すれば，同様にして

$$\left[\frac{\partial \mu_M^H}{\partial P}\right]_{T=T_1} = v_H \tag{2-37}$$

が成立する．ここで vH はハイドレート中のメタンのモル体積である．
(2-35)-(2-37)より, (2-38)が得られる．

$$v_H = v_L + RT\left[\frac{\partial \ln x}{\partial P}\right]_{T=T_1} \tag{2-38}$$

(2-38)において P_1 から P_2 に等温過程で変化させれば,

$$RT_1 \ln\frac{x_R}{x_{eq}} = (v_H - v_L)(P_2 - P_1) \tag{2-39}$$

(2-39)式の左辺について考えれば

$$\begin{aligned} RT_1 \ln\frac{x_R}{x_{eq}} &= RT_1 \ln\left(1 + \frac{x_R - x_{eq}}{x_{eq}}\right) \approx RT_1 \frac{x_R - x_{eq}}{x_{eq}} \\ &= (v_H - v_L)(P_2 - P_1) \end{aligned} \tag{2-40}$$

であり, x_R は

$$x_R = x_{eq}\left[\frac{(v_H - v_L)(P_2 - P_1)}{RT_1} + 1\right] \tag{2-41}$$

で表わされる．これは Fig.2-5 の MM’に相当する．

第3章　実験

3.1 目的

CO_2 と H_2O の気液界面に CO_2 ハイドレートが生成し，その後 CO_2 ガス層からハイドレート膜内を拡散してハイドレートが結晶成長する過程を想定し，ハイドレートの生成速度を計測することを目指す．

具体的には，初期膜生成の伝播時間が長くならないよう界面面積を微小にし，瞬間的に膜を生成，成長段階に移行するとみなした．生成速度は Micro DSC を用いて反応容器壁面に伝わったハイドレートの生成熱量によって計測する．

3.2 実験条件

実験には二酸化炭素としてニチゴー日興株式会社の液化炭酸ガス（7kg）を使用した．

本研究では CO_2 供給口が反応容器上部にあり，CO_2 が液化し CO_2 と H_2O の密度が逆転した場合に界面を保つことが困難であることが予想されるため，CO_2 の気液平衡条件と CO_2 ハイドレートの L_w-H　相平衡条件に挟まれた条件で実験を行った（Fig. 3-1）．

圧力は反応容器と配管部分の体積が約 $2.1\times10^{-6}m^3$ に対して，CO_2 ハイドレート生成による CO_2 消費量が $10^{-10}m^3$ 程度であるため，ほぼ一定であるとみなせる．

温度制御は Micro DSC に付設されたペルチェ素子によって誤差±0.001℃まで制御されている．温度条件は Fig.3-2 のように初期温度を 293K に設定し，0.05K/min の割合で温度を低下させる．実験温度になったところで冷却をやめ，3 日程度温度を一定に保った後，0.05K/min の割合で温度を 293K まで戻す．これは温度上昇時の分解による吸熱を確認することで，ハイドレート生成量の信頼性を確保するためである．

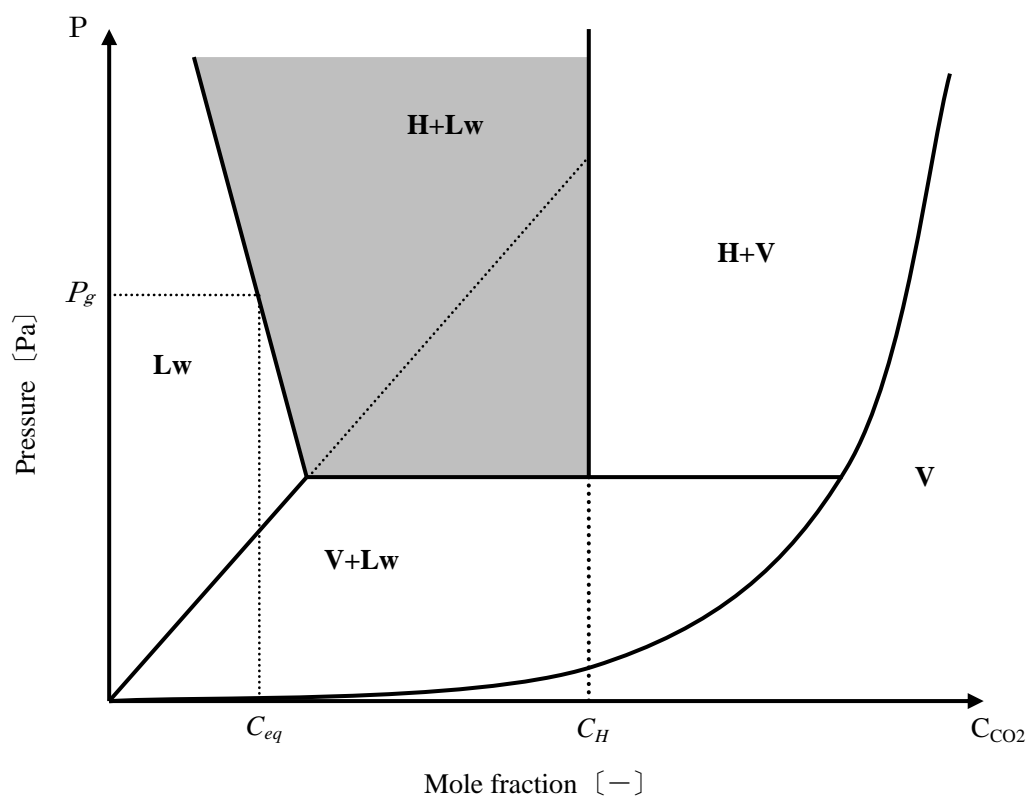



Fig. 3-1 CO_2 と H_2O の圧力-モル分率平衡図

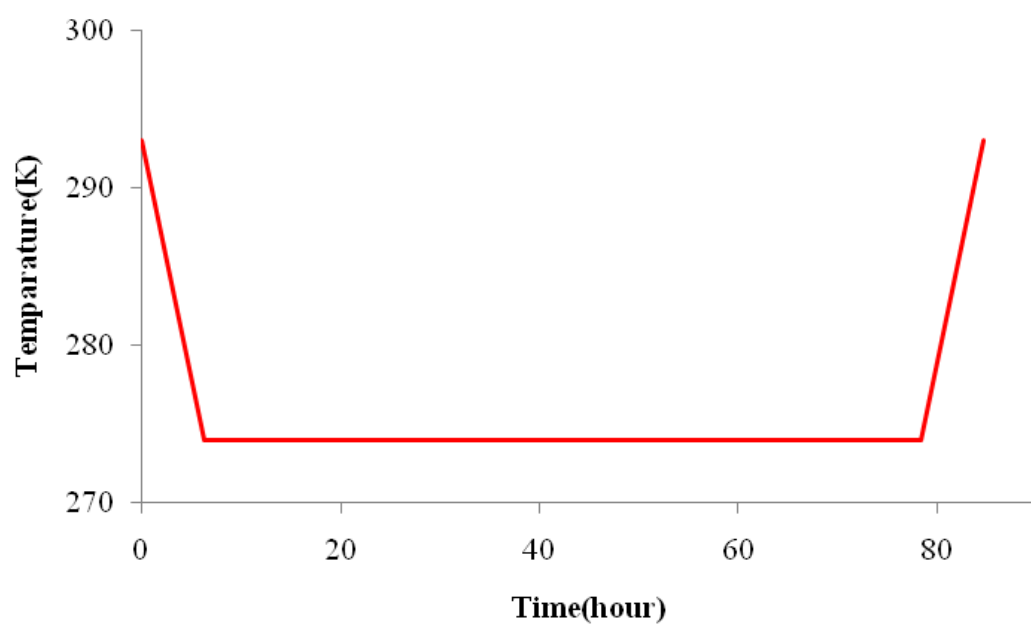



Fig.3-2 温度条件

3.3 実験装置

実験装置は主に CO_2 圧力容器, 圧力計及び Micro DSC からなる.Fig.3-2 に実験装置の概図を示す.

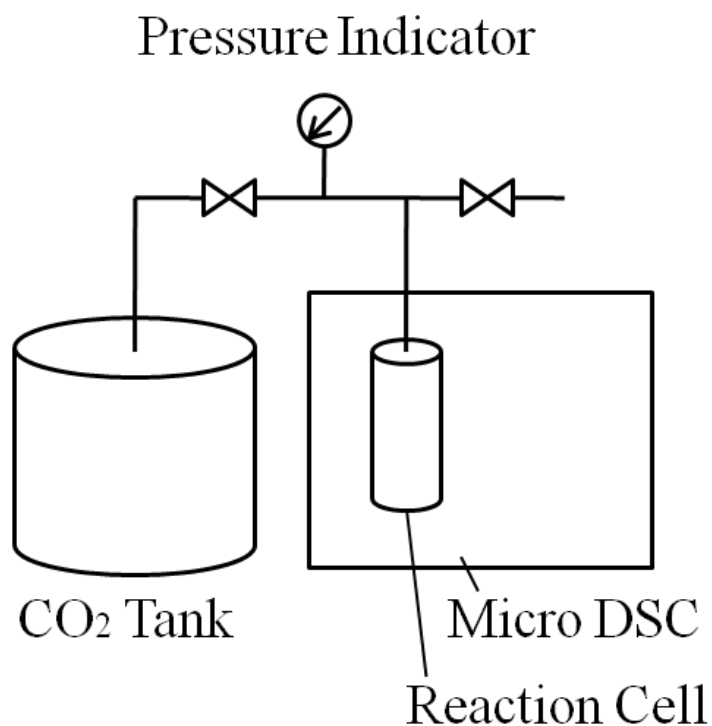



Fig.3-3 実験装置

以下, 各部について記述する.

<u>CO_2 圧力容器</u>

材質：ステンレス

サイズ：外径 48mm, 内径 20mm, 深さ 32mm, 底面厚さ 10mm

<u>反応容器</u>

材質：ハステロイ

サイズ：外径 9mm, 内径 7mm, 深さ 11mm, 底面厚さ 3mm

<u>真空ポンプ</u>

ULVAC 社製 DA-20D

圧力計
Tokyo Sokkei Kenkyujo Co.,Ltd 製
DATALOGGER TDS-601

Micro DSC Ⅶ：SETARAM 社製
温度制御 : 循環水とペルチェ素子による．実験準備時にコンピュータによってプログラムを組み，温度を制御する．
熱量計測 : 反応容器壁面外部に３次元的に配置された熱電素子によって，反応容器からの発熱量の積分値を計測する．

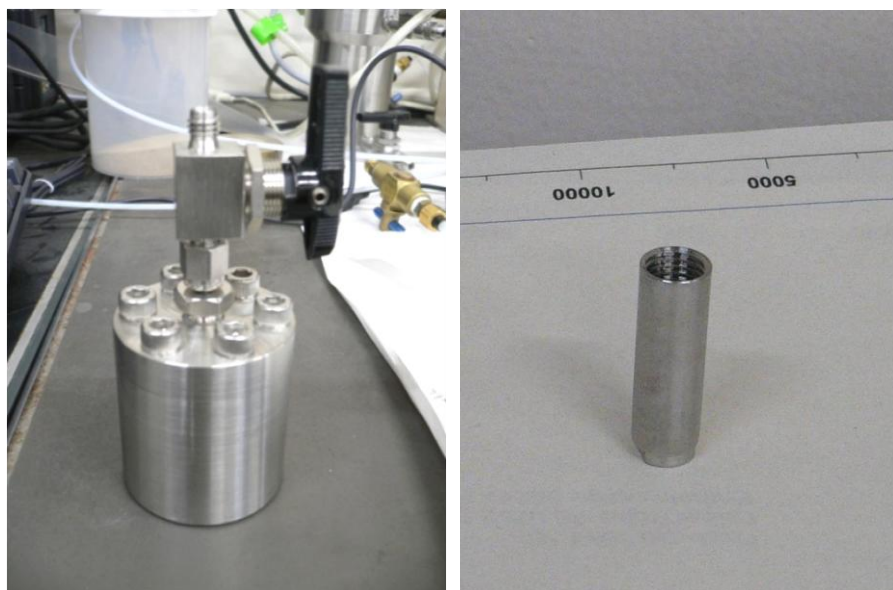



Fig.3-4 CO_2圧力容器（左），反応容器（右）

Fig.3-5 真空ポンプ

Fig.3-6 圧力計

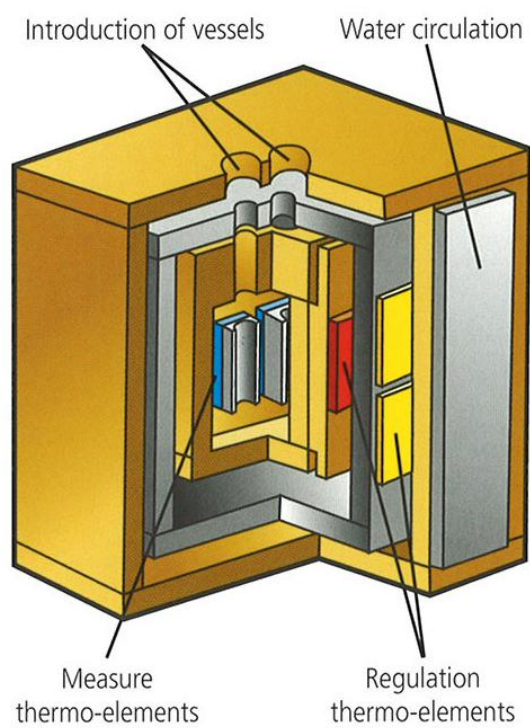



Fig.3-7 Micro DSC の外観とその内部構造[3-1]

3.4 実験手順

実験手順を以下に示す.

1. 真空ポンプを用いて水を脱気（30 分）

2. 水を計量し，反応容器に注入

3. 反応容器を実験系統に接続し，配管部分も含め脱気（30 分）

4. 真空ポンプを用いて CO_2 圧力容器を脱気（30 分）

5. CO_2 ボンベに CO_2 圧力容器を直接つなぎ，充填（30 分）

6. CO_2 圧力容器を実験系統に接続，コックを開き CO_2 を注入

7. 開放系コックを用いて，圧力を調節

8. Micro DSC により温度条件を設定し，冷却開始

3.5 石英柱による核形成の促進

結晶成長は，気相・液相などから結晶相への一次相転移の過程であり，母相中に結晶相が存在しない場合には，一次相転移の最初の段階としてまず母相中に結晶核が形成される必要がある．CO_2 ハイドレートの生成開始はまさに核形成である．核の形成には核と母相の界面の形成を伴い，界面自由エネルギーが正値をとることから，核形成はゆらぎの現象となる．

核形成は均質核形成と不均質核形成の２種類に分類される．均質核形成は他のものを媒介とせずそれ自身で核を作ることであり，不均質核形成は不純物，容器の壁，結晶の表面上などほかの物質を媒介として核が形成されることをいう．一般に均質核形成と比較して，不均質核形成は核形成に都合のよいところで起こり，小さなエネルギーで核が形成される[3-2].

核形成を促進するには過飽和度を上げる，媒介となる物質を与えるという２種類の方法がある．本研究で使用する反応容器は前述したとおり微小であるためスターラーなどによる攪拌ができず，過飽和度を上げることはできない．よって媒介となる物質を反応容器内に設置することを考えた.

石英は砂層の主成分であり，Voronov [3-3], RITE [3-4]など石英存在下でのハイドレート生成の例は多い．このため本研究では Fig.3-8 のような 1mm×1mm×5mm の石英柱を９本束ねたものを反応容器内に入れ，核形成の促進を目論んだ.

Fig.3-8 石英柱

3.6. 実験結果

実験結果を Fig.3-8, Fig.3-9 に示す.

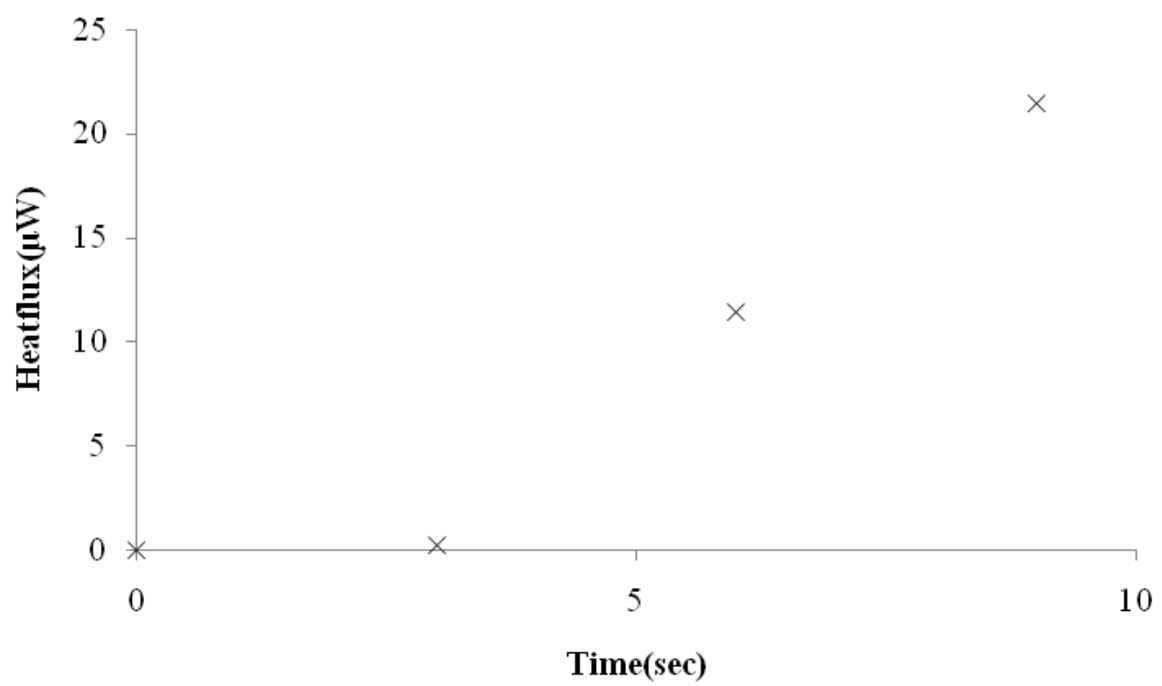



Fig.3-9 生成初期の壁面からの発熱量(3.16MPa,274.15K)

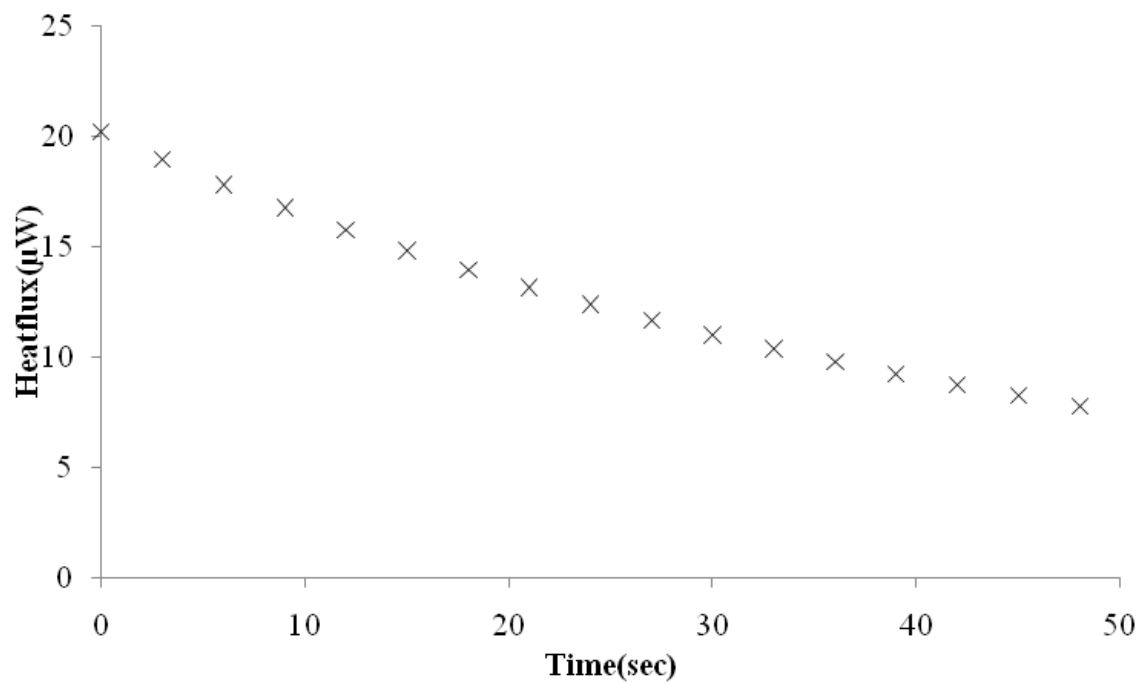



Fig. 3-10 生成後期の壁面からの発熱量（75 秒後～）(3.16MPa,274.15K)

3.7. 考察

本実験では，CO_2-H_2O 界面面積を微小に固定し，生成速度を導出しようと試みたが困難を極めた．その最大の理由として，液相を攪拌できないことで，過飽和度を上げることができなかったことが挙げられる．

第４章　数値計算

本章では第２章で挙げた CO_2 ハイドレート生成モデルに基づいて生成過程を再現し，第３章で行った実験を説明するべく，コンピュータ上で数値計算を行う．

4.1. CO_2 ハイドレート生成過程

CO_2 ハイドレートは，まず過飽和度の高い CO_2-H_2O 界面に瞬時に生成する．その後の生成は CO_2 ハイドレート膜からの CO_2 拡散によるとし，H_2O 側に均一に膜厚が成長すると仮定する．

そこで，数値計算においては Fig.4-1 のように軸対照を仮定し，円筒座標系で各支配方程式を解く．

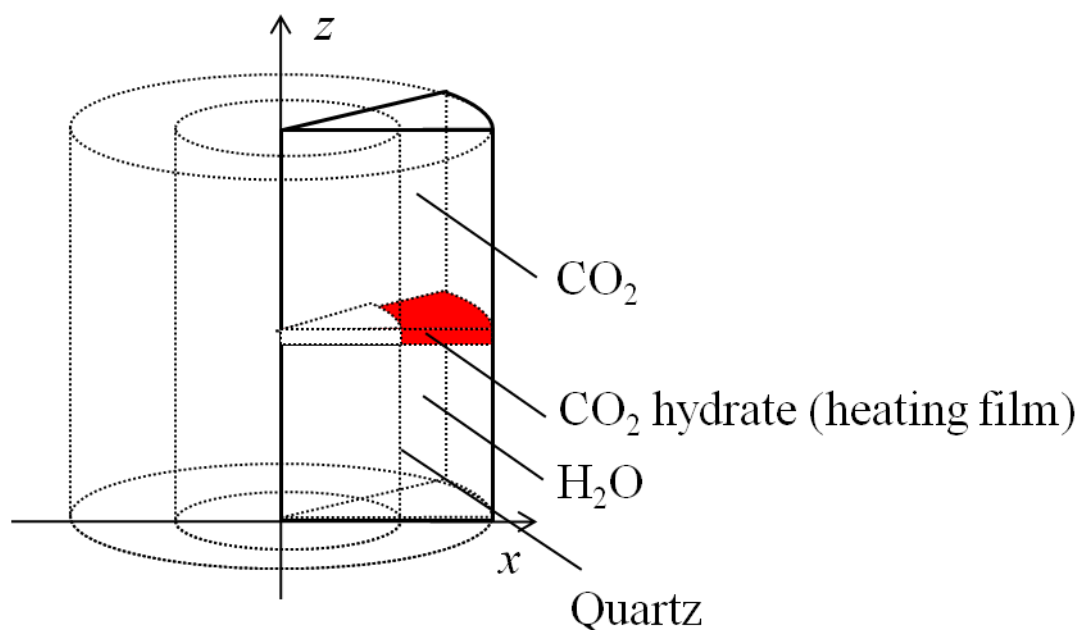



Fig.4-1 計算領域

計算領域は CO_2 層，H_2O 層，CO_2 ハイドレート層，及びハステロイ層からなる．CO_2 ハイドレート層は生成の進行に伴って H_2O 層に成長していく．

また CO_2 ハイドレートの生成フロントでは，生成熱が発生する．これによって CO_2 層は下部から温められ，対流が発生する．

各層の支配方程式を Table 4-1 に挙げる．

Table 4-1 各層における支配方程式

	支配方程式
CO_2層	熱の移流拡散方程式
	Navier-Stokes 方程式
	連続の式
H_2O 層	熱の拡散方程式
	CO_2の拡散方程式
固体層	熱の拡散方程式

4.2. 支配方程式

4.2.1. H_2O 層

熱の拡散方程式

H_2O 層では CO_2ハイドレート生成による発熱が最上部に存在するため，熱対流は起こらない．よって熱について拡散のみを解く．また，先のモデルによって求められたCO_2ハイドレートの生成速度より，単位時間当たりのハイドレート生成熱 Q (J/s) を求め，右辺に加える．

拡散方程式を(4-1)に示す．

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right)+\frac{Q}{c} \tag{4-1}$$

CO_2の拡散方程式

H_2O 層では最上部に CO_2の飽和溶液が存在し，鉛直方向に拡散が起こる．

拡散方程式を(4-2)に示す．

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(rD\frac{\partial C}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{4-2}$$

4.2.2. CO_2層

<u>Navier-Stokes 方程式</u>

CO_2層では CO_2ハイドレート生成による発熱が最下部に存在するため，熱対流が発生する．そのため，流れを解くと同時に熱の移流拡散を考える必要がある．

Navier-Stokes 方程式を(4-3)(4-4)に，連続の式を(4-5)にそれぞれ示す．

$$\frac{Du}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x} + \upsilon\left(\nabla^2 u - \frac{u}{r^2}\right) \tag{4-3}$$

$$\frac{Dw}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z} + \upsilon\nabla^2 w + g \tag{4-4}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r u)}{\partial x} + \frac{\partial(\partial w)}{\partial z} = 0 \tag{4-5}$$

なお，圧力については HSMAC 法を用いて計算している．

<u>熱の移流拡散方程式</u>

上記のとおり Navier-Stokes 方程式を解いた上で，熱の移流拡散を解く．

移流拡散方程式を(4-6)に示す．

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}(r\rho u T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w T) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{4-6}$$

4.2.3. 固体層（底面，壁面（ハステロイ），石英，及び CO_2ハイドレート部分）

<u>熱の拡散方程式</u>

底面，壁面および CO_2ハイドレート生成済み部分においては，流れが発生しないため熱の拡散のみを解く．

拡散方程式を(4-7)に示す．

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{4-7}$$

4.3. パラメータ

計算に必要なパラメータを以下に示す.

<u>反応容器サイズ</u>

反応容器の平･立面図とその寸法を Fig.4-2 に示す. なお H_2O は標準状態で 112.0mg 注入しており, 低温での H_2O がほぼ非圧縮であることを考慮して, 水面は底面より 3.80mm 上としてある. 石英柱は直径 3.38mm の円柱として計算している.

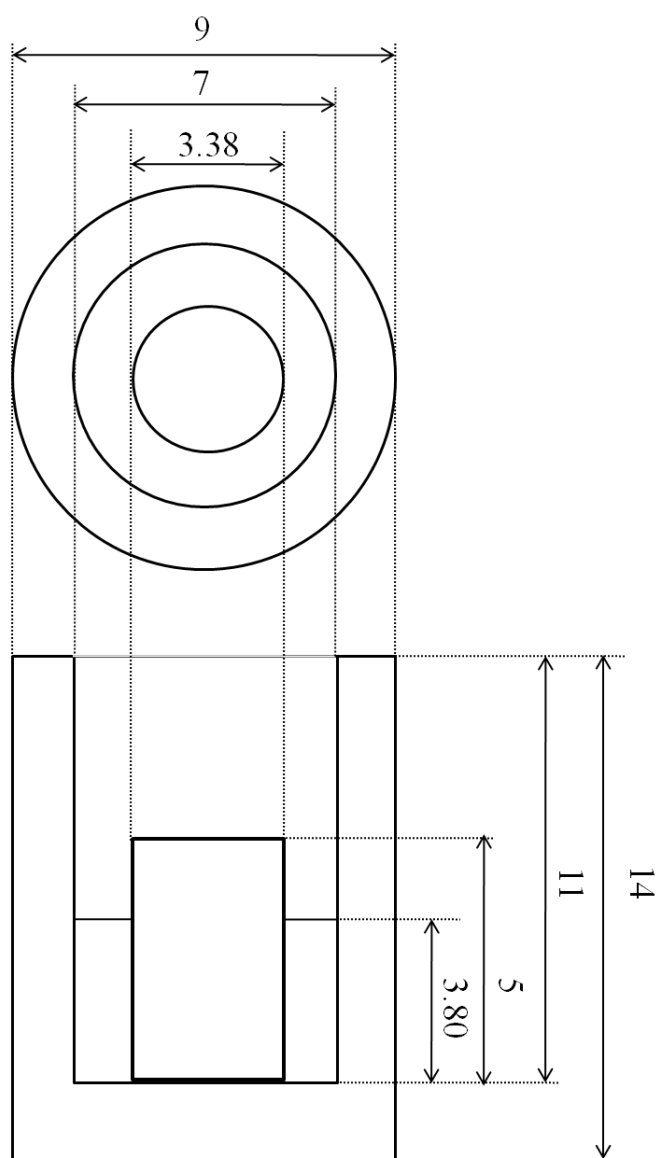



Fig.4-2 実験容器の平・立面図

計算パラメータ

移流拡散方程式の計算に必要なパラメータを Table 4-2 に示す.

Table 4-2 熱伝導に関するパラメータ
(*[4-1], **[4-2], ***[4-3], ****[4-4],*****[4-5])

	密度 ρ kg/m^3	熱伝導率 λ W/m K	熱容量 c J/g K
CO_2	1.00E+02*	2.00E-02****	8.43E+02**
H_2O	1.00E+03**	0.56**	4.21E+03**
CO2 ハイドレート***	9.10E+02	0.58	2.08E+03
ハステロイ C-276*****	8.89E+03	10.2	4.72E+02
石英	2.22E+03**	1.40**	8.90E+02**

なお, ハイドレート生成フロントの存在するセルの平均パラメータは, Fig.4-3 で示されるように H_2O と CO_2 ハイドレートの占める割合によって体積平均した.

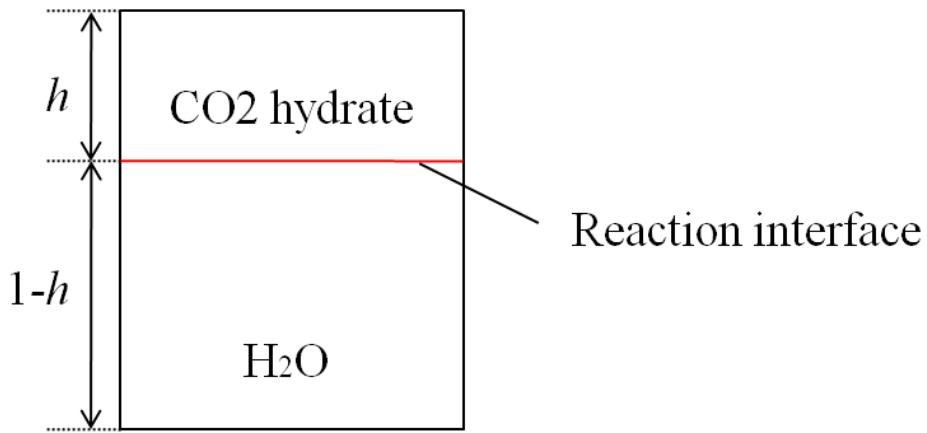



Fig.4-3 ハイドレート生成フロントの存在するセルでのパラメータの取扱

隣り合うセルが他層であり, 熱伝導率が異なる場合は（4-8）式のように扱う [4-6] .

$$\lambda_{i+\frac{1}{2}} = \frac{1}{\dfrac{1}{\lambda_i} + \dfrac{1}{\lambda_{i+1}}} \qquad (4\text{-}8)$$

本研究でも CO_2-H2O 間, CO_2-CO_2 ハイドレート間, CO_2 ハイドレート-H_2O 間, 石英-CO_2 間, 石英-CO_2 ハイドレート間, 石英-H_2O 間の熱伝導率については（4-8）式を用いている.

他方，隣り合うセルの熱伝導率が著しく変化する場合はセル界面における熱のフラックスが等価であることより（4-9）式が成立し，それを差分化し（(4-10）式），（4-11）式で表わす界面での温度を用いて隣接セルの熱の移流拡散を解く[4-7]．

$$\frac{\lambda_i}{\rho_i c_i}\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\lambda_{i+1}}{\rho_{i+1}c_{i+1}}\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{i+\frac{1}{2}} \tag{4-9}$$

$$\frac{\lambda_i}{\rho_i c_i}\frac{T_i - T_{i-\frac{1}{2}}}{\frac{\Delta x_{i+1}}{2}} = \frac{\lambda_{i+1}}{\rho_{i+1}c_{i+1}}\frac{T_{i-\frac{1}{2}} - T_{i+1}}{\frac{\Delta x_{i+1}}{2}} \tag{4-10}$$

$$T_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\frac{\lambda_i}{\rho_i c_i}T_i \Delta x_{i+1} + \frac{\lambda_{i+1}}{\rho_{i+1}c_{i+1}}T_{i+1}\Delta x_i}{\frac{\lambda_{i+1}}{\rho_{i+1}c_{i+1}}\Delta x_i + \frac{\lambda_i}{\rho_i c_i}\Delta x_{i+1}} \tag{4-11}$$

他のパラメータについて Table 4-3 に示す

Table 4-3 計算パラメータ

(*[4-2], **[4-8], ***[4-9], ****[1-14],*****[4-10])

重力加速度 g	9.81*	m/s^2
CO_2 **の粘性係数** μ	1.47E-07**	Pa s
ヘンリー定数 H	8.00E+07***	Pa
ハイドレート生成熱 Q	77.0****	kJ/mol
CO_2 **平衡濃度** C_{eq}	0.015*****	mol/mol

CO_2の拡散係数

CO_2のH_2O中での拡散係数は，生成モデルの箇所で示したWilke-Changの式［2-5］によって与える．

4.4. 計算条件

4.4.1. 計算格子

計算格子は不等間隔スタッガード格子で，CO_2-H_2O 界面，流体層-壁面接触部分については格子間隔を小さくした.

4.4.2. 初期条件

温度

初期温度はすべてのセルにおいて実験条件と同じ 274.15K とする.

圧力

初期圧力はすべてのセルで実験条件同様 3.16MPa とする.

CO_2 濃度

CO_2 の移動係数については攪拌あるいは流れのある場でのデータはあるものの，完全な静水での先行研究がなく，圧力をかけてから生成が開始するまでの間に H_2O に溶け込んだ CO_2 の量を正確に把握することはできない．よって，本研究では, CO_2-H_2O 接触界面は飽和, 他の点はすべて初期濃度が 0 として計算を行った.

4.4.3. 境界条件

温度

実験装置（Micro DSC）の温度制御システムに従い，反応容器の外側部分の温度を設定温度として境界条件とする.

圧力

壁面にて鏡像境界とし，$\left.\frac{\partial P}{\partial x}\right|_{x=x_{wall}} = 0$ とする.

速度

固体壁面が速度 0 となるように Fig.4-4 のようにノースリップ境界を採用した.

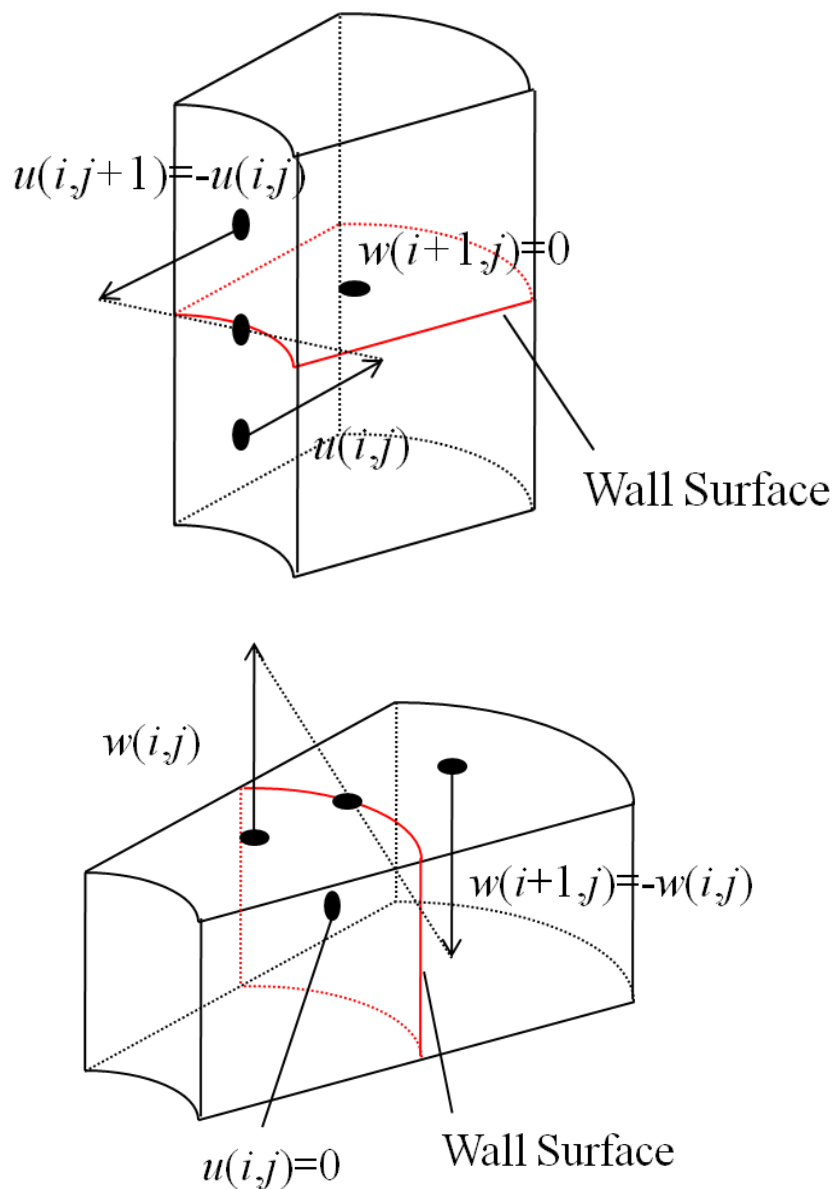



Fig.4-4 速度の境界条件

<u>CO_2 濃度</u>

CO_2 濃度は(2-1)式によって表面濃度が決まる．H_2O 層最上部ではハイドレート層の成長により境界が下方へ移動する．

こうした現象を再現するため，移動境界を用いた．反応表面の存在するセルの z 方向の長さを $dz(j)$ とし，セル上端から反応表面までの長さを h_c とする．

i) $h_c \leq \dfrac{dz(j)}{2}$ の場合

セルを Fig.4-5 のように，高さ $dz(j) - h_c$ として扱う．

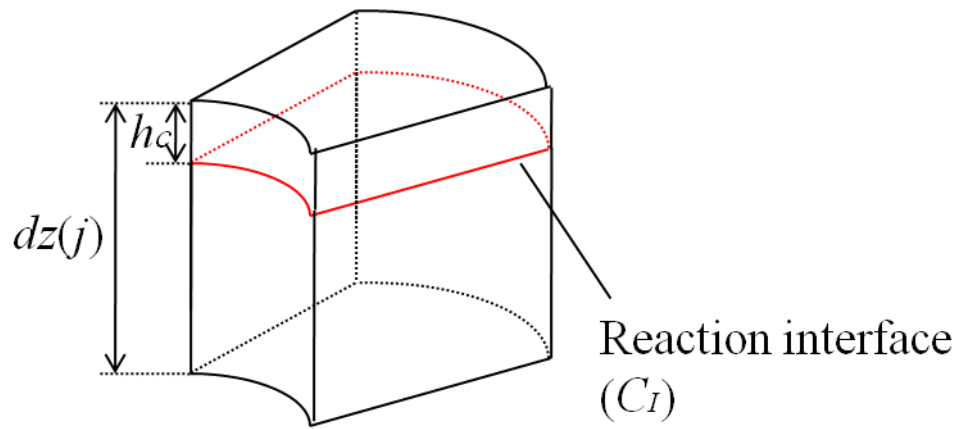



Fig. 4-5 $h_c \le \dfrac{dz(j)}{2}$ の場合の移動境界

ii) $h_c > \dfrac{dz(j)}{2}$ の場合

セルを Fig.4-6 のように，高さ $dz(j\text{-}1)+dz(j)-h_c$ として扱う．

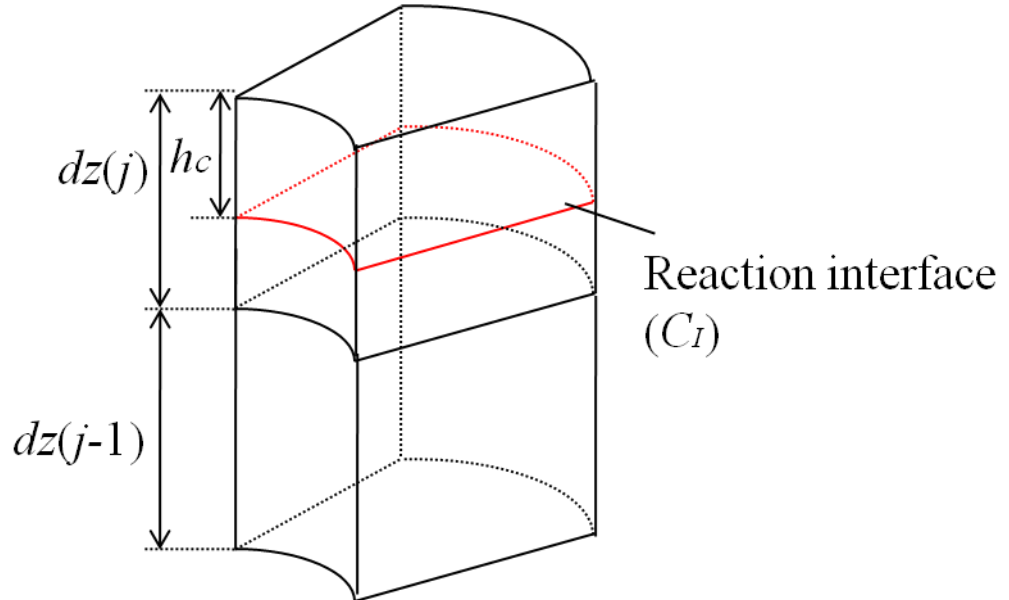



Fig.4-6 $h_c > \dfrac{dz(j)}{2}$ の場合の移動境界

下端は $\dfrac{\partial C}{\partial z} = 0$ を与える．

4.4.4. 離散化

時間差分

層流現象を扱っているため陽解法を採用した．時間刻みはクーランの安定条件 $Cr = \frac{U\Delta t}{\min(\Delta x, \Delta z)} \le \frac{1}{2}$ を満たすように与える．

4.4.5. 計算方法

解法の流れ

本研究で用いる計算法のアルゴリズムを Fig.4-7 に示す．

解法のフローチャートは以下のとおりである．各時間ステップにおいてハイドレート生成表面での CO_2 濃度 C_I からハイドレートの生成速度を求め，それによって得られた発熱量を用いて温度の移流拡散を解く．求められた温度分布を用いて対流項，拡散項，および浮力項を求め，HSMAC 法によって圧力を得た後に，速度を更新する．

最終的なアウトプットとして必要なのは外壁面から検出される熱量の積分値である．これについては 0.1sec ごとに時系列データとして出力する．

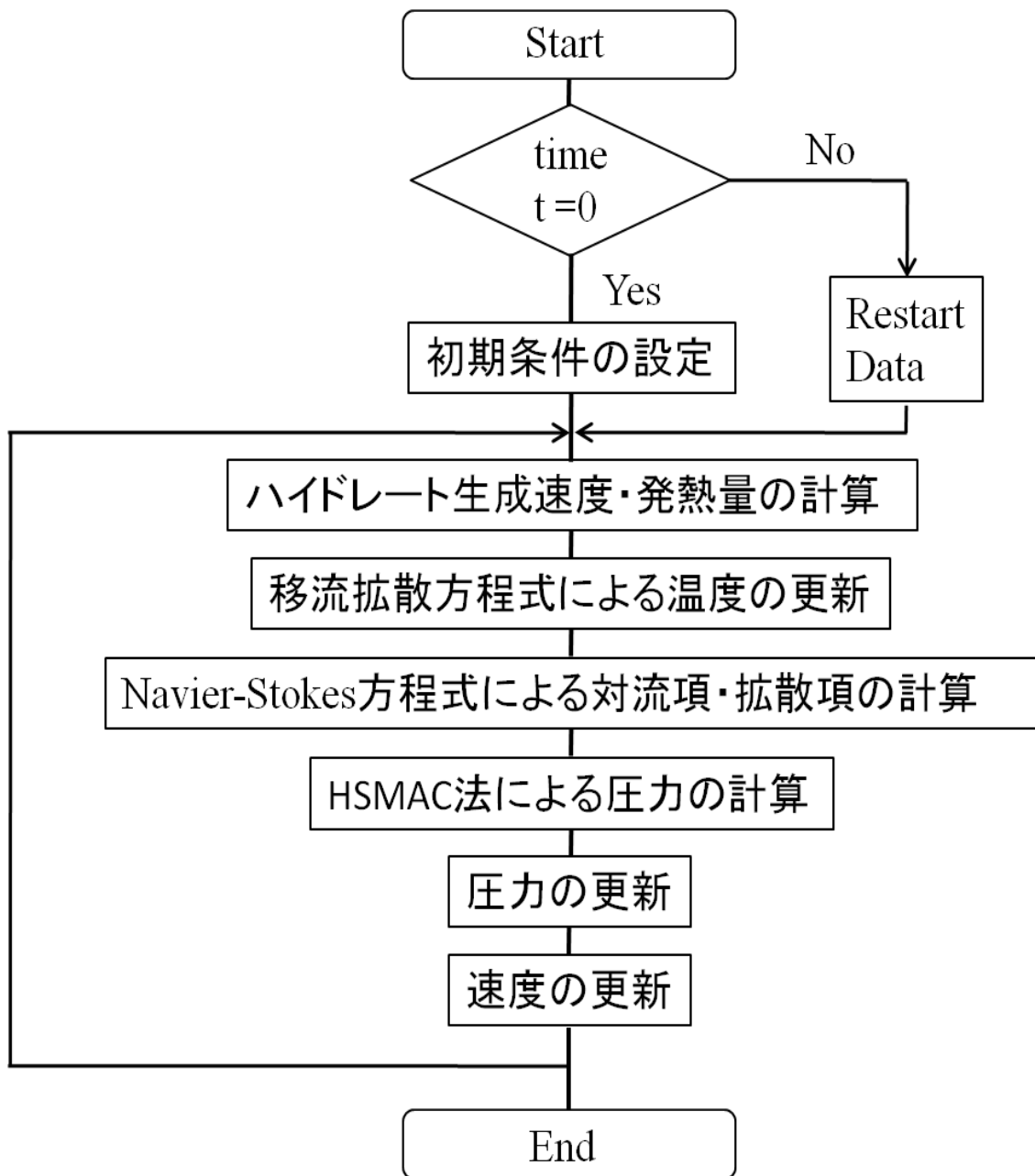



Fig.4-7　計算のフローチャート

4.4.6. 計算結果

以下に計算結果（温度分布，速度分布，及び壁面での発熱検知量）を示す．温度分布については，274.15K からの差分を表示している．

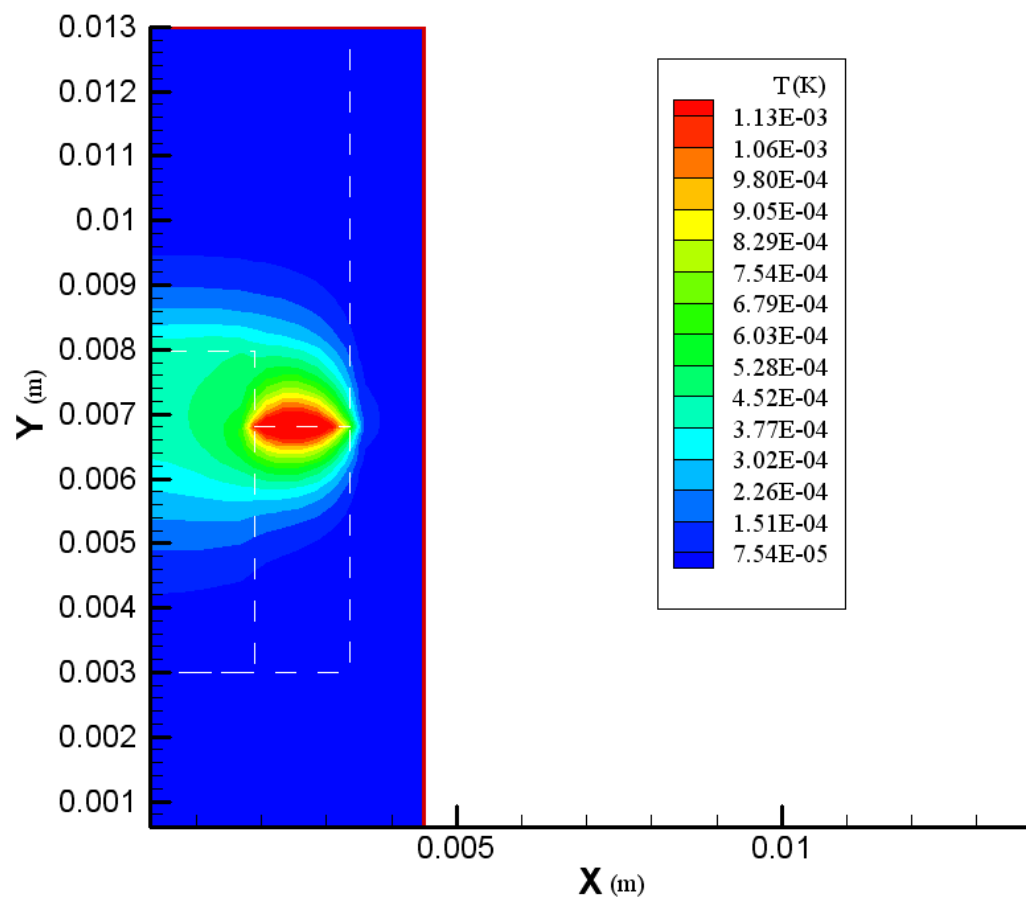



Fig.4-8 温度分布（生成開始より 10 秒後）

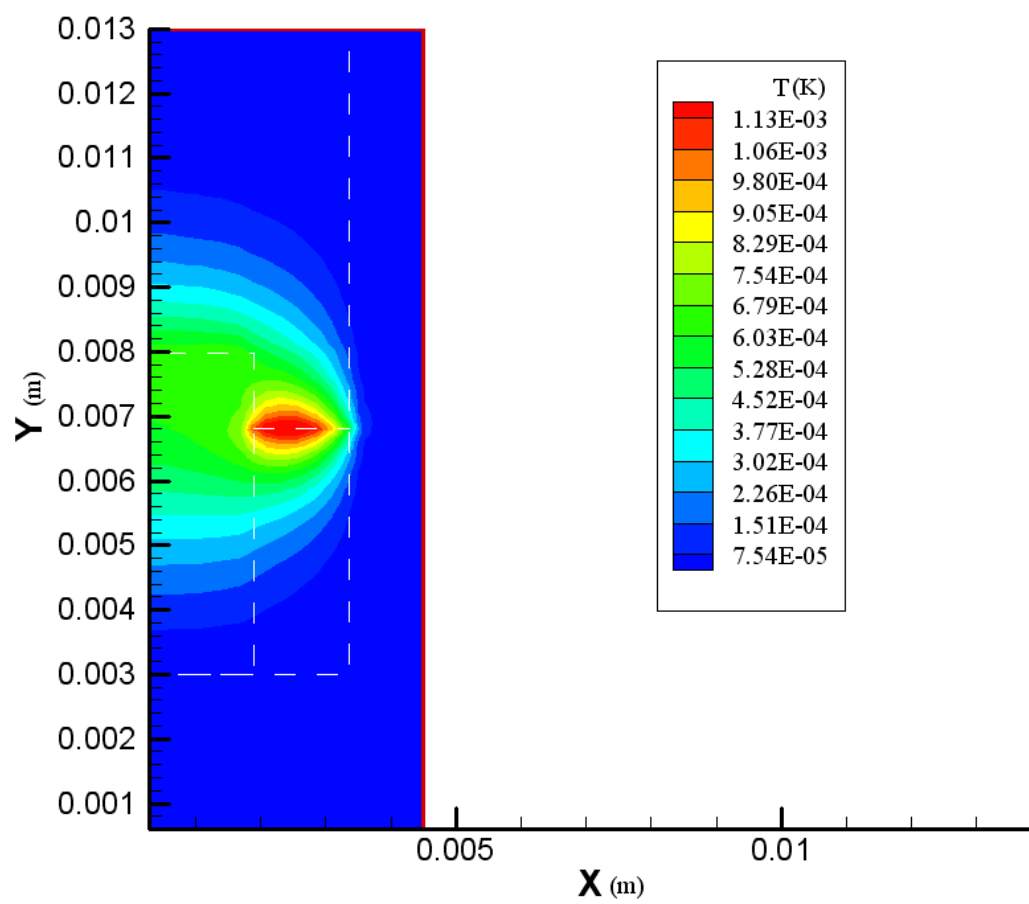



Fig.4-9 温度分布（生成開始より 20 秒後）

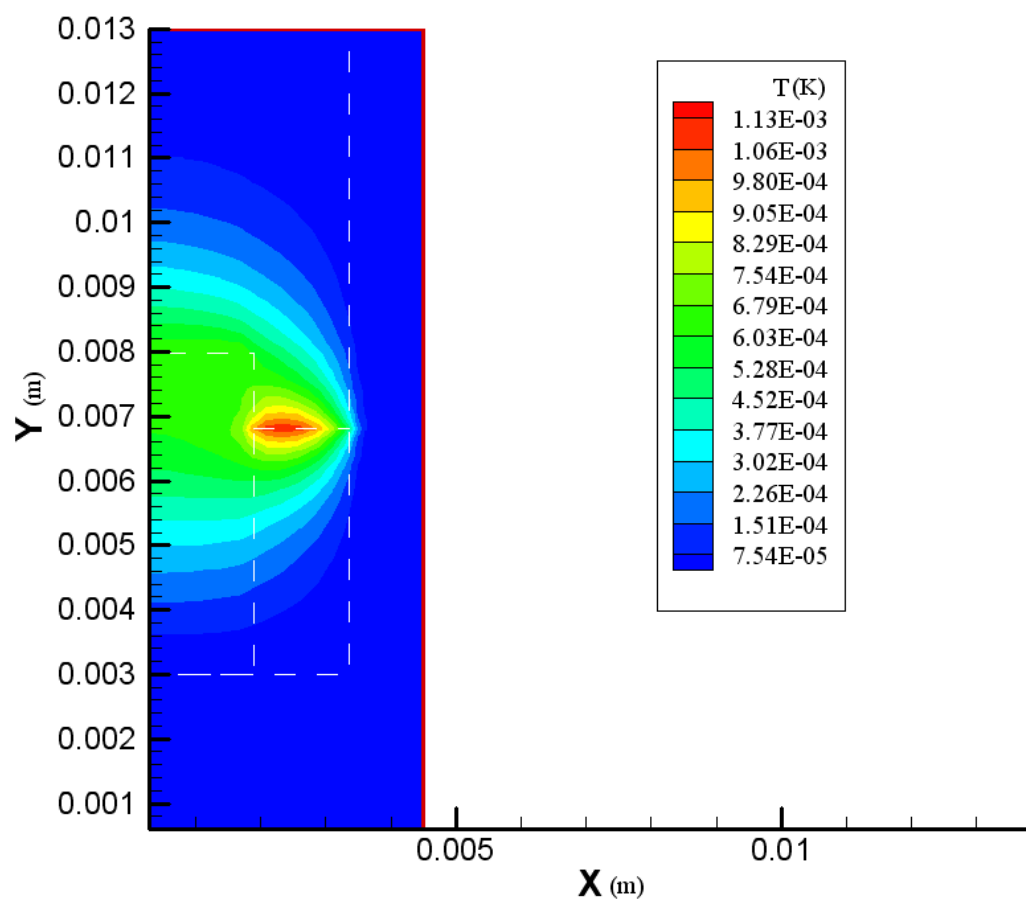



Fig4-10 温度分布（生成開始より 30 秒後）

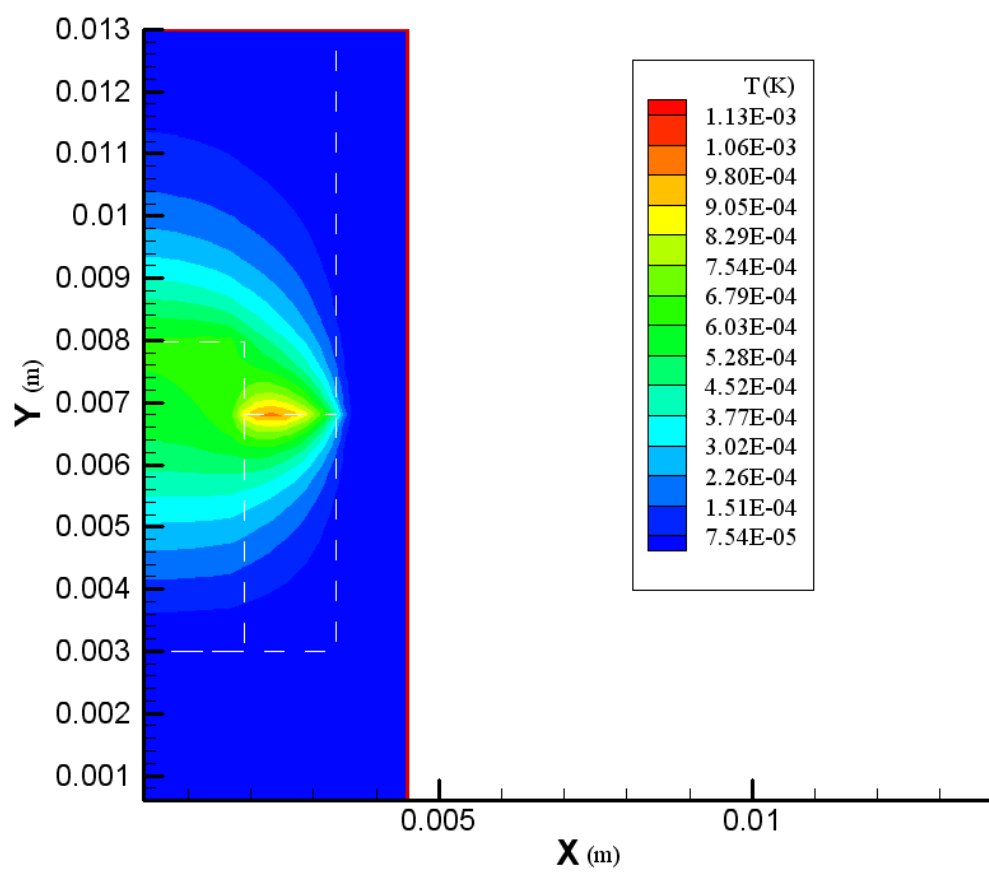



Fig.4-11 温度分布（生成開始より 40 秒後）

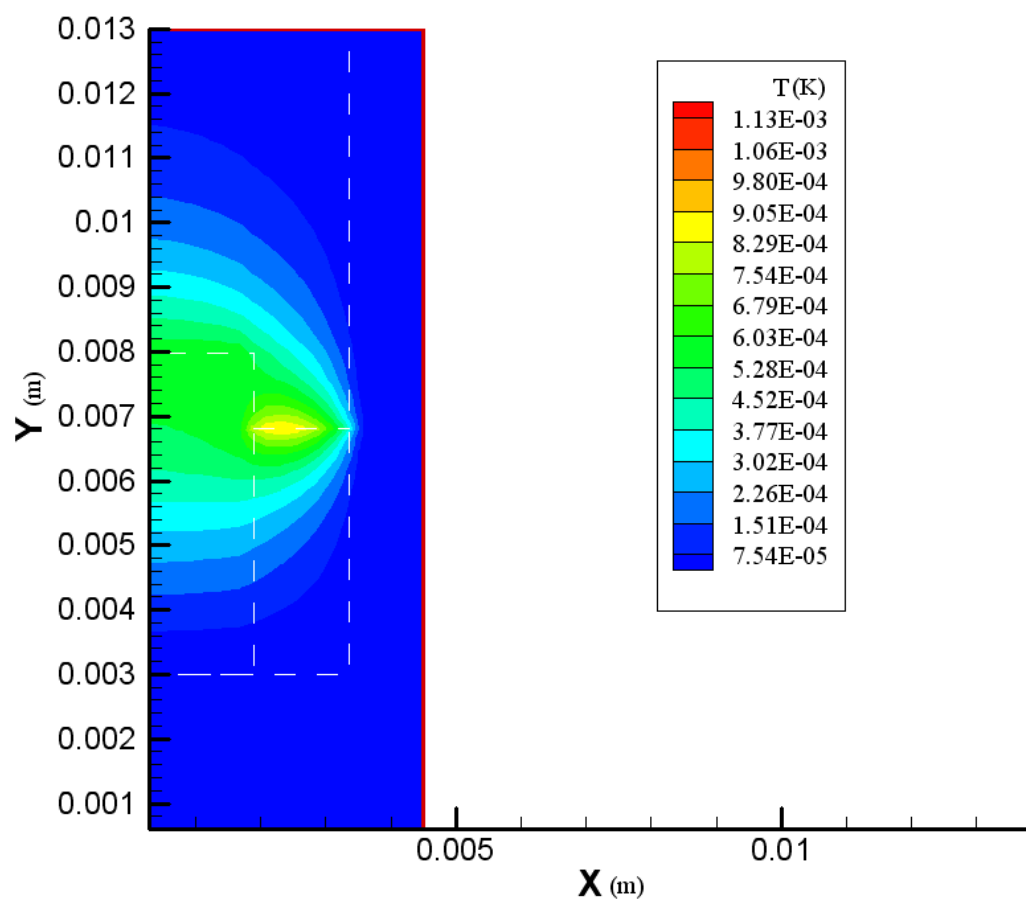



Fig.4-12 温度分布（生成開始より 50 秒後）

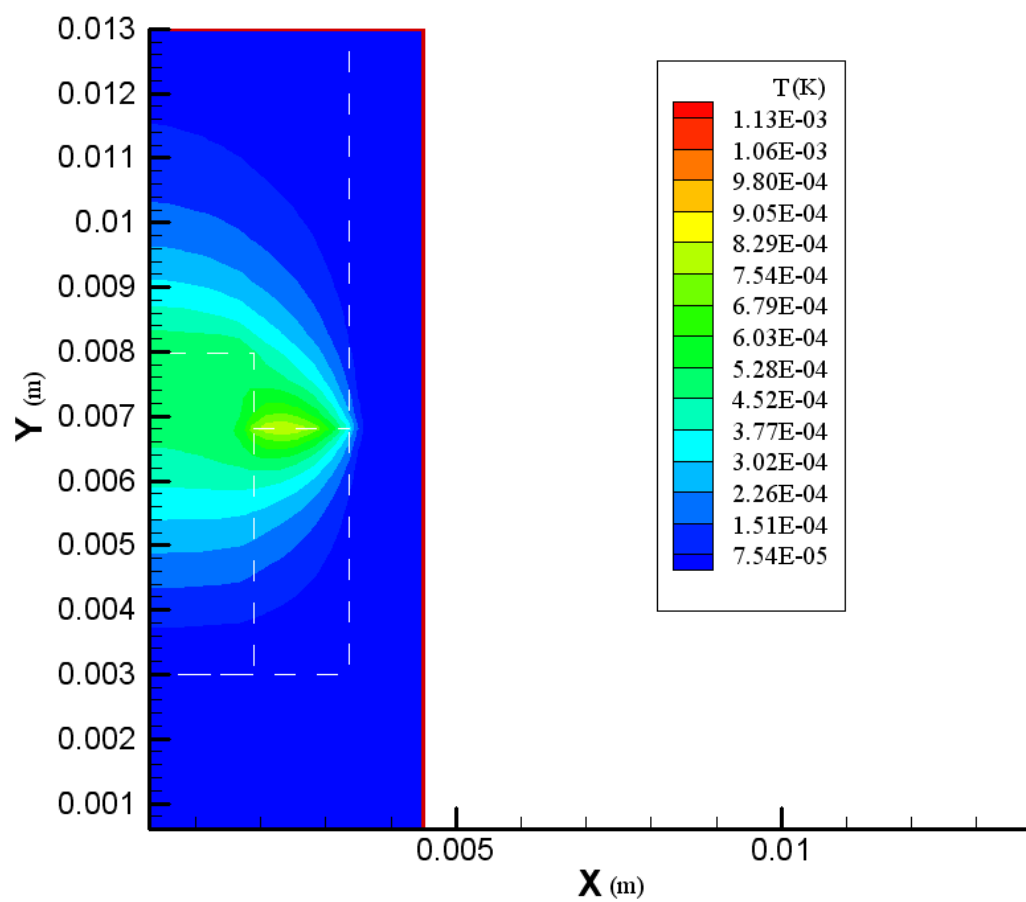



Fig.4-13 温度分布（生成開始より 60 秒後）

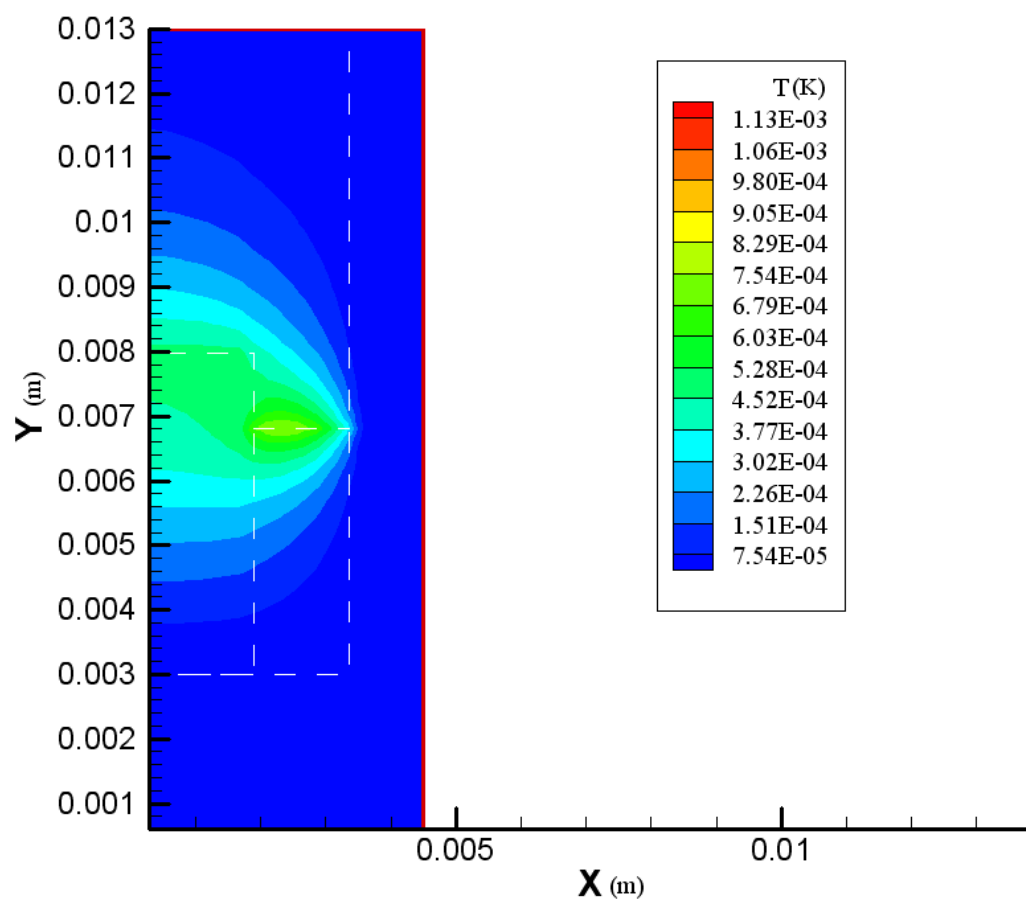



Fig.4-14 温度分布（生成開始より 70 秒後）

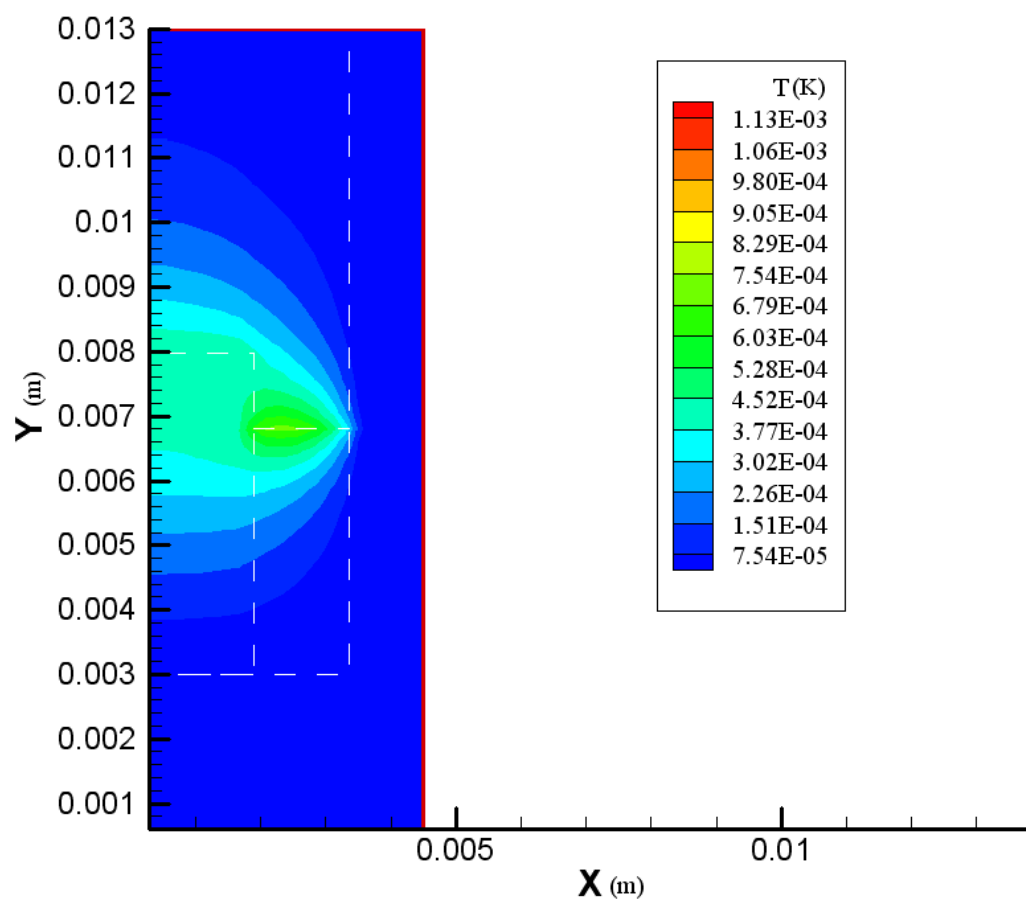



Fig.4-15 温度分布（生成開始より 80 秒後）

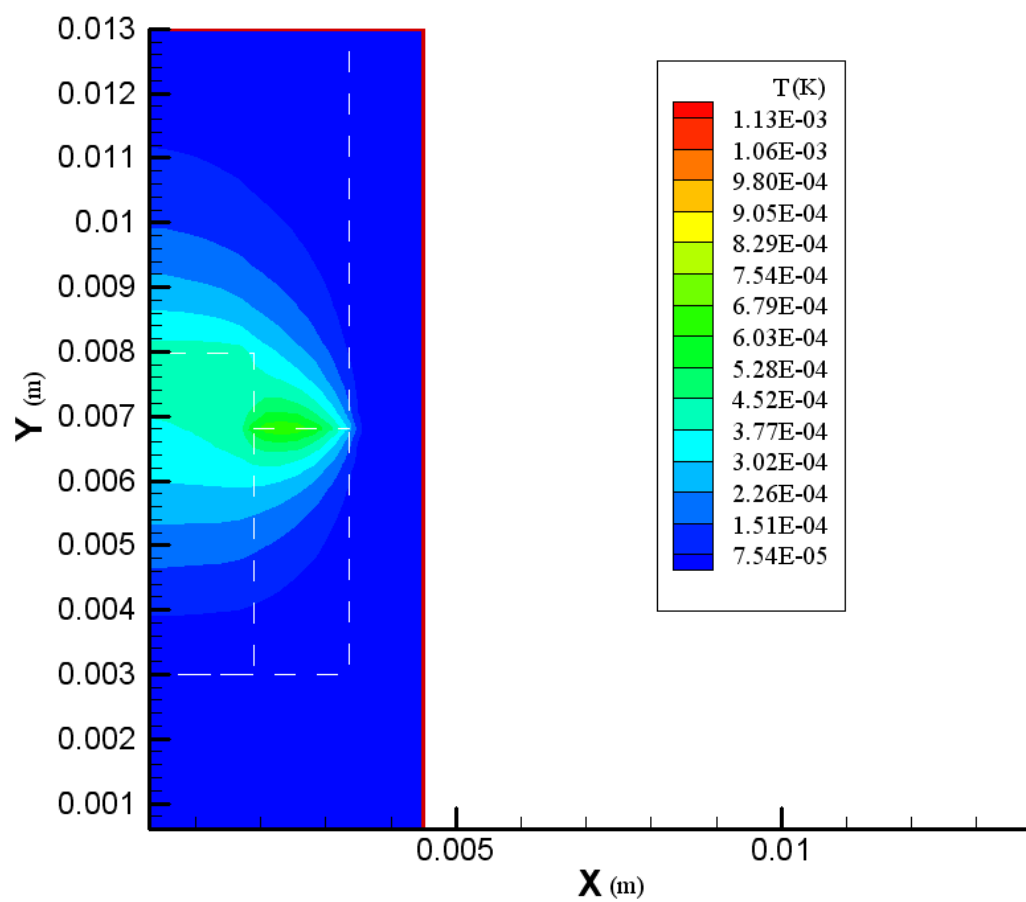



Fig.4-16 温度分布（生成開始より 90 秒後）

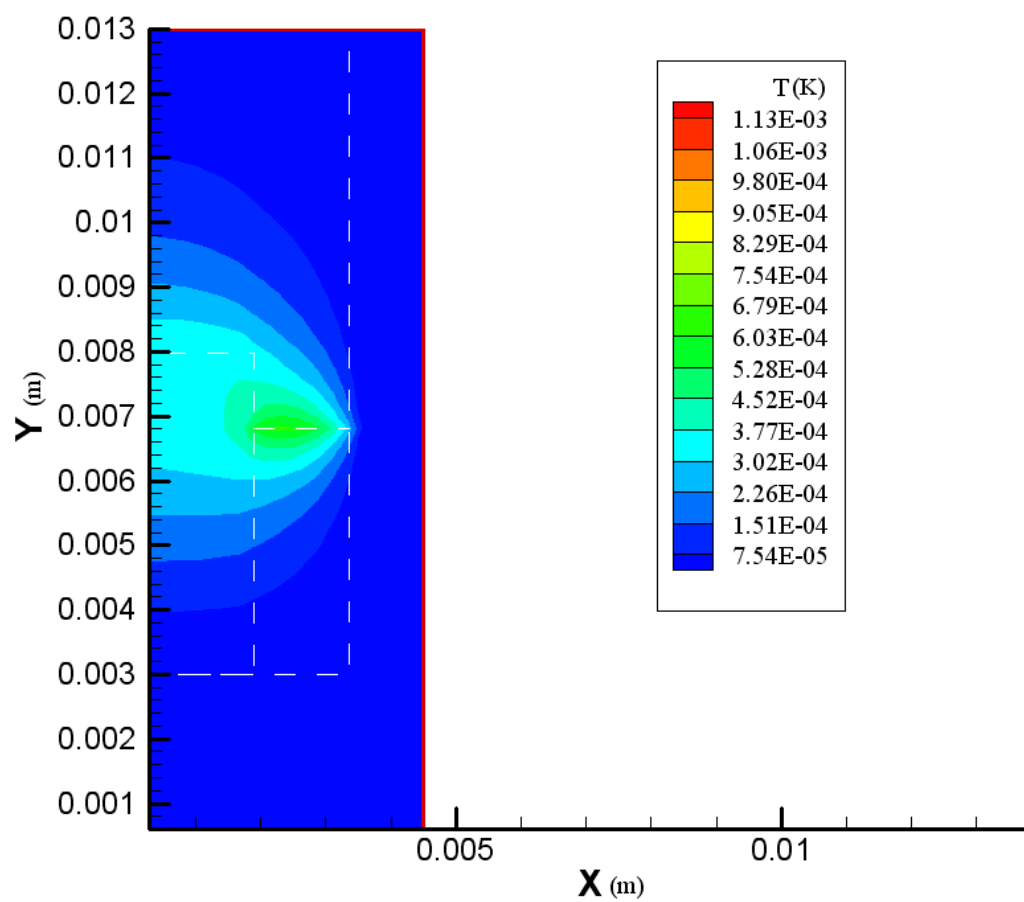



Fig.4-17 温度分布（生成開始より 100 秒後）

Fig.4-8 から Fig.4-17 は反応容器の温度分布である．生成速度が逓減するにつれて生成熱量が小さくなり，反応表面での温度が小さくなっていることがわかる．

次に，流速分布を示す．

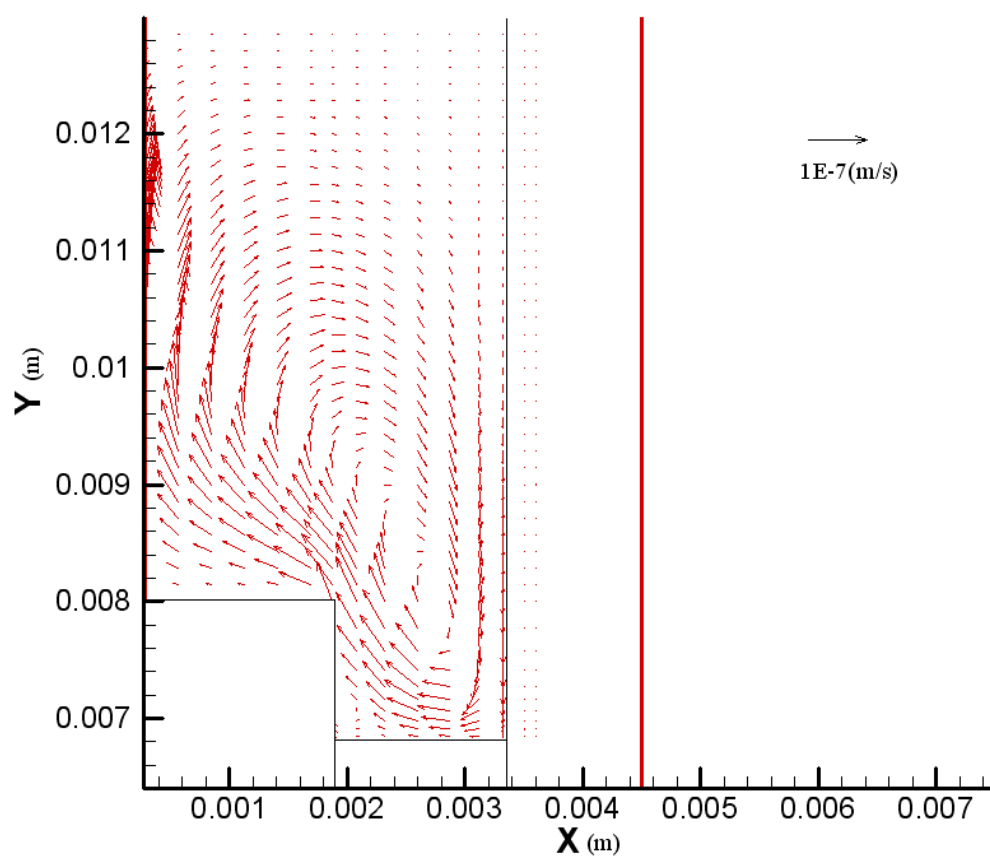



Fig. 4-18 速度分布（生成開始から 10 秒後）

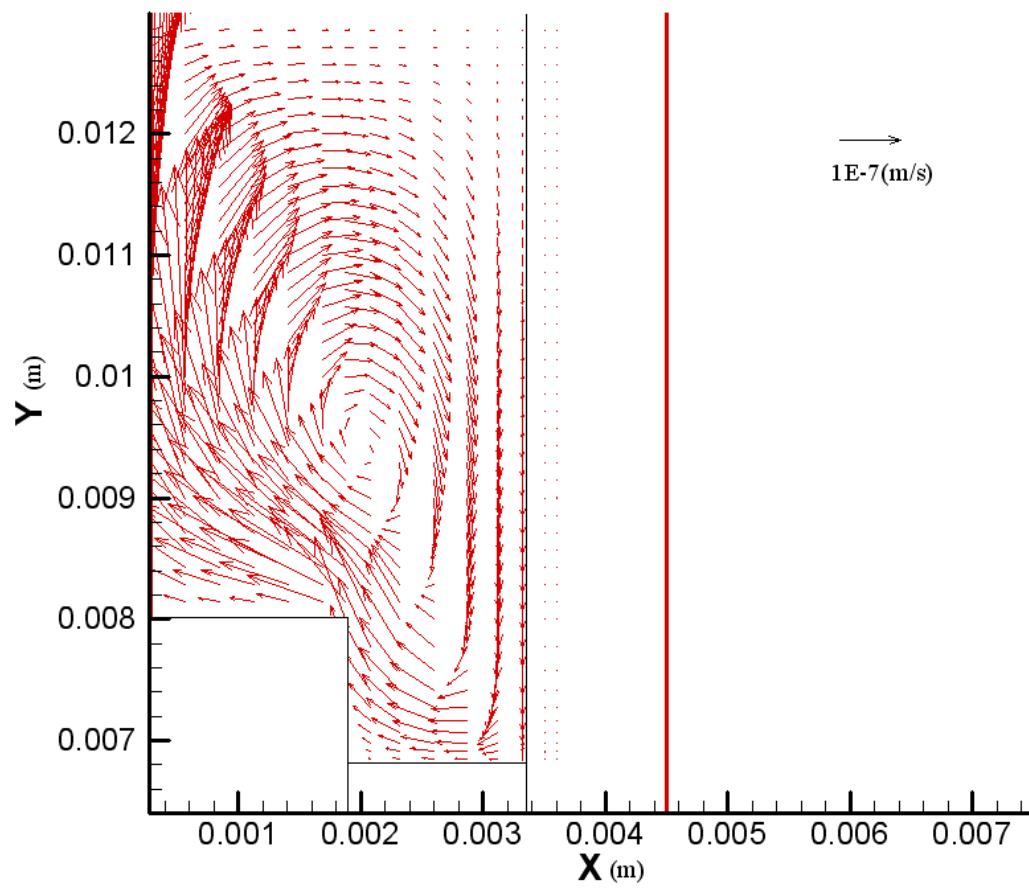



Fig. 4-19 速度分布（生成開始から 20 秒後）

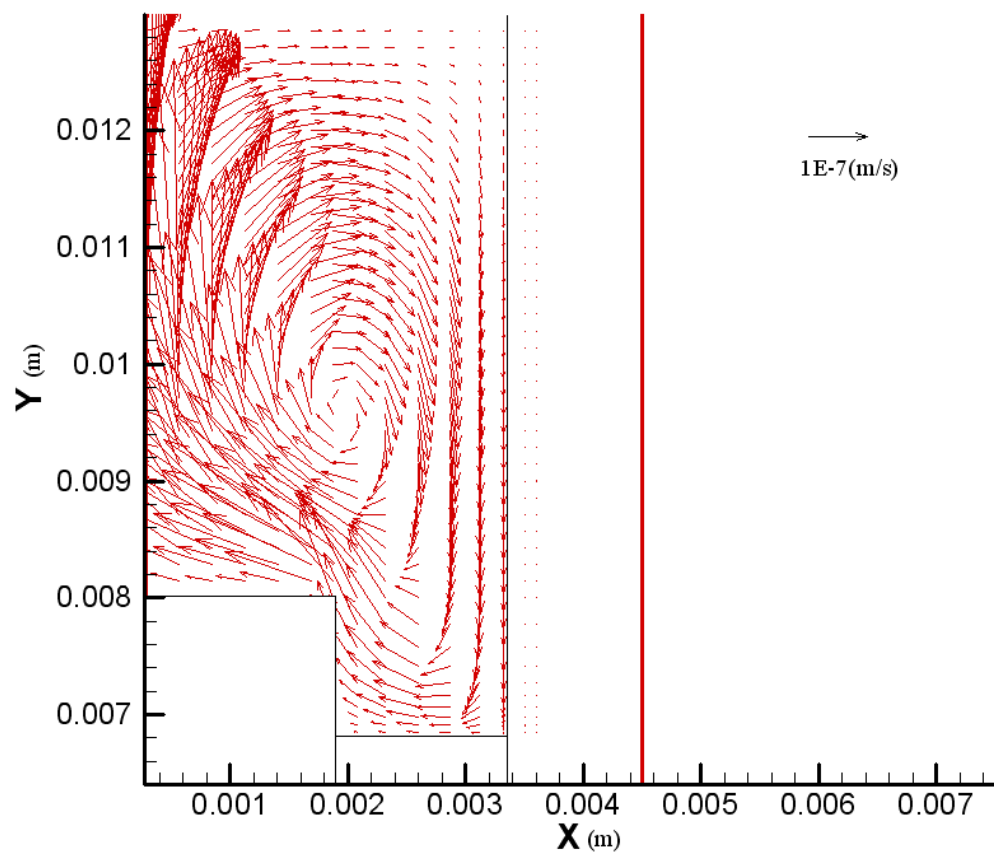



Fig. 4-20 速度分布（生成開始から 30 秒後）

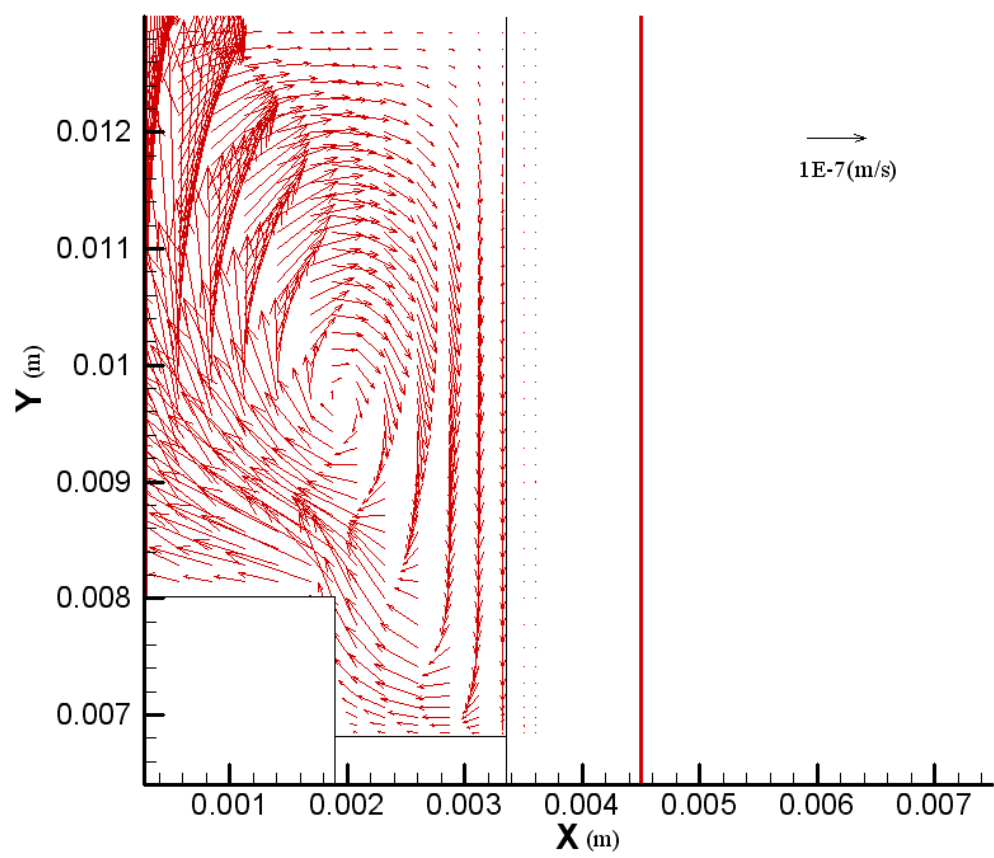



Fig. 4-21 速度分布（生成開始から 40 秒後）

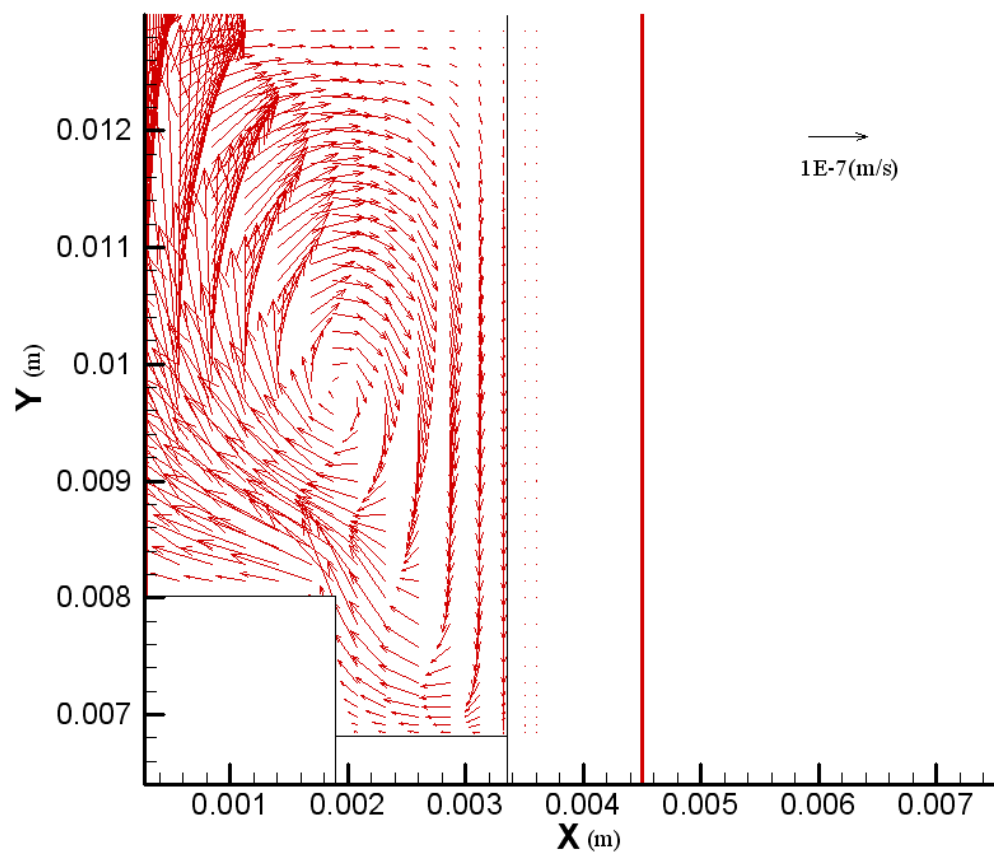



Fig. 4-22 速度分布（生成開始から 50 秒後）

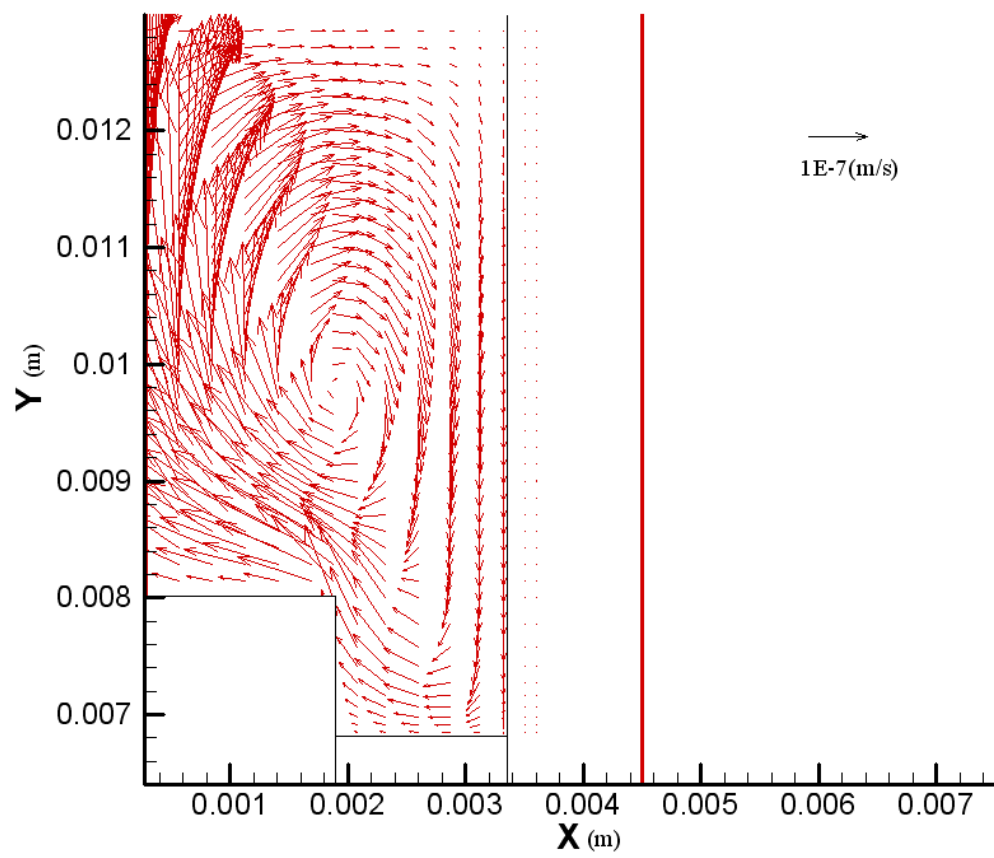



Fig. 4-23 速度分布（生成開始から 60 秒後）

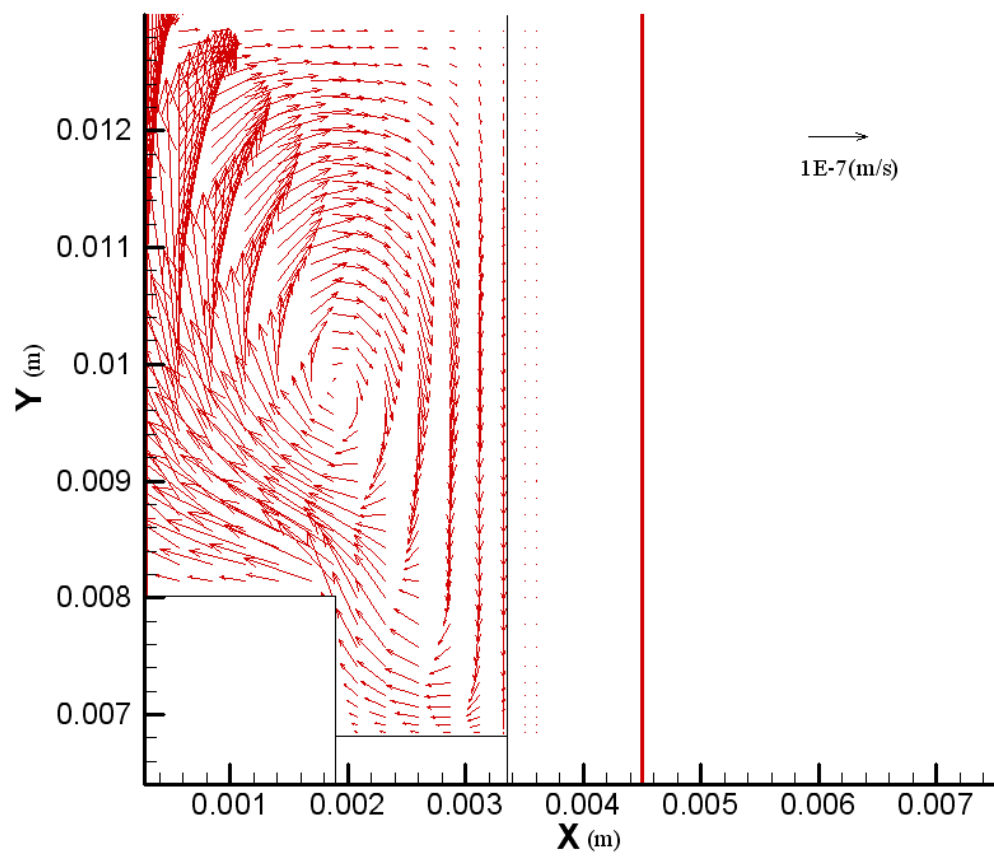



Fig. 4-24 速度分布（生成開始から 70 秒後）

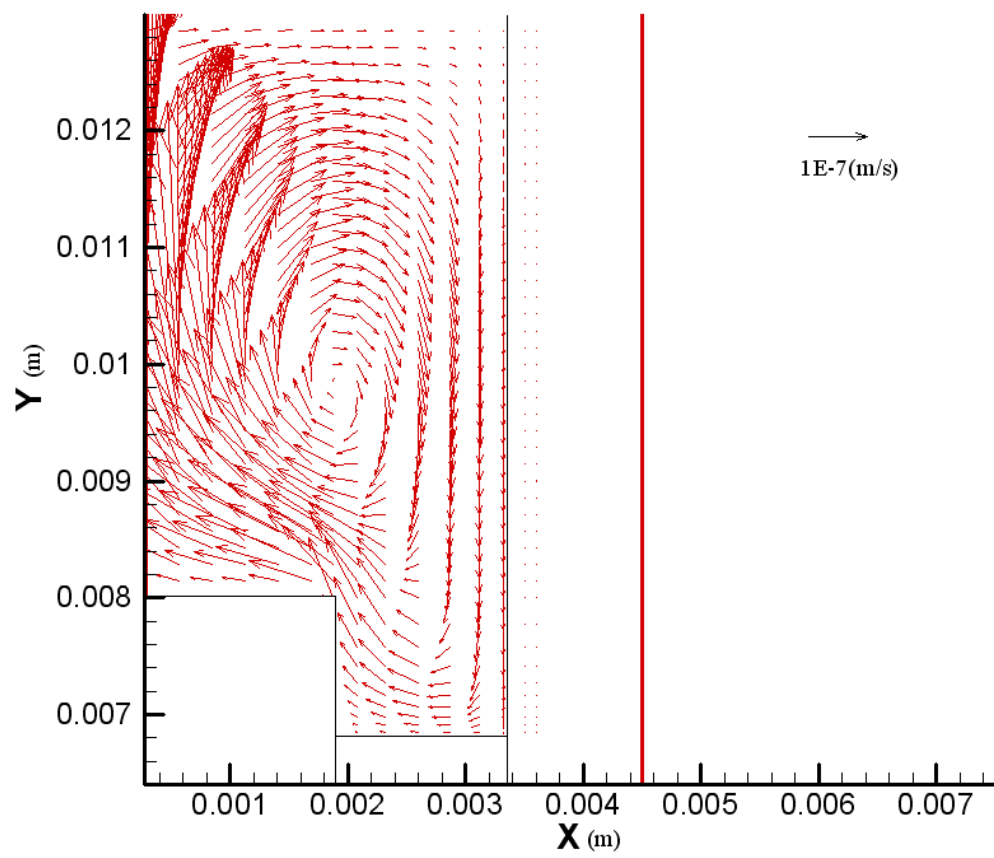
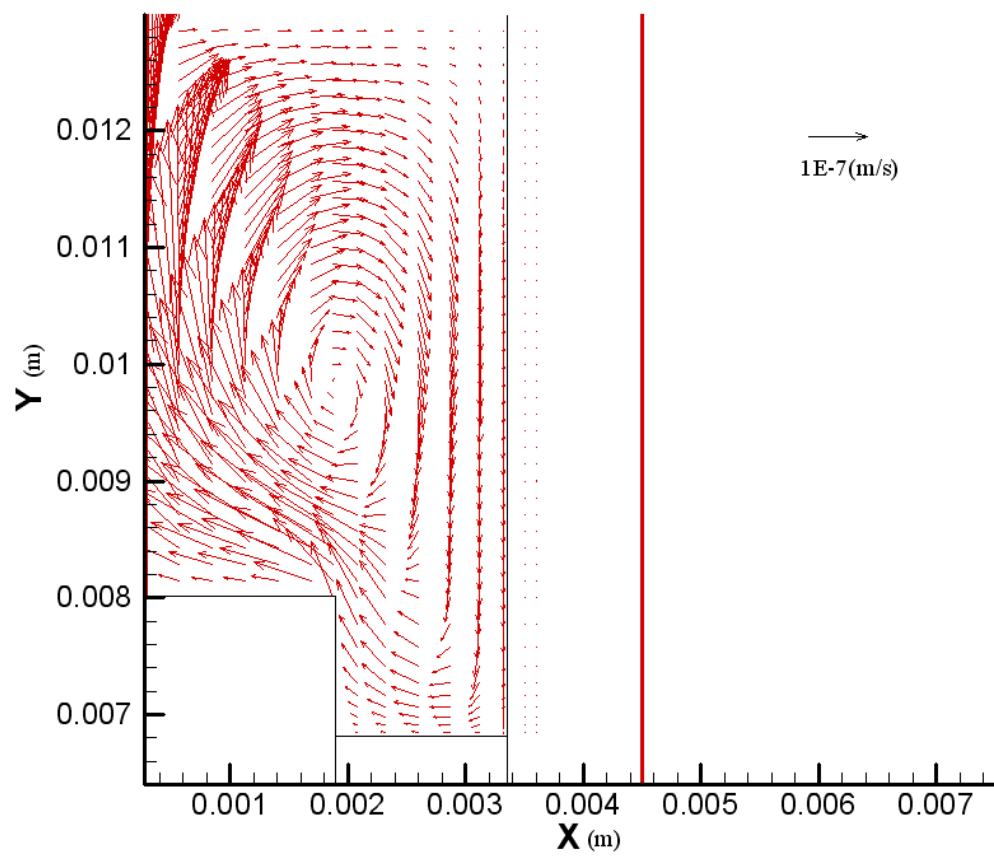



Fig. 4-25 速度分布（生成開始から 80 秒後）

ig. 4-26 速度分布（生成開始から 90 秒後）

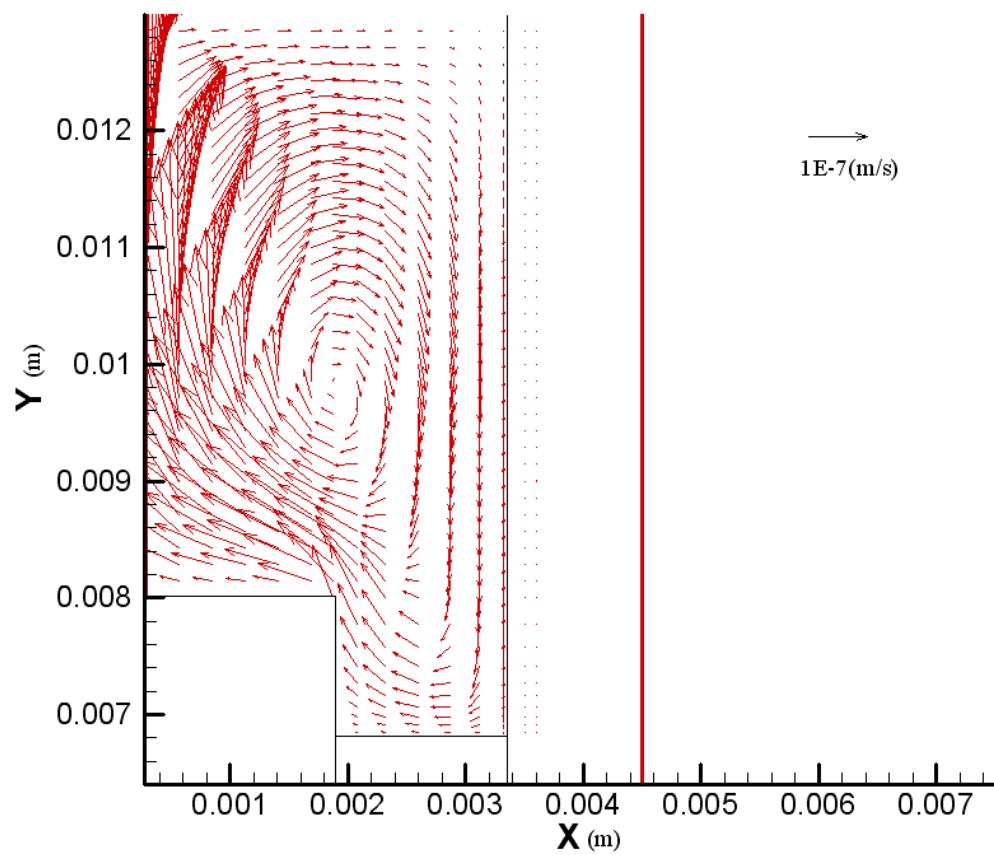



Fig. 4-27 速度分布（生成開始から 100 秒後）

Fig. 4-18 から Fig. 4-27 は CO_2 層での流速分布を示す. ハイドレートの生成熱による対流が再現されている.

最後に, 反応容器壁面での熱検知量を Fig.4-28 に示す.

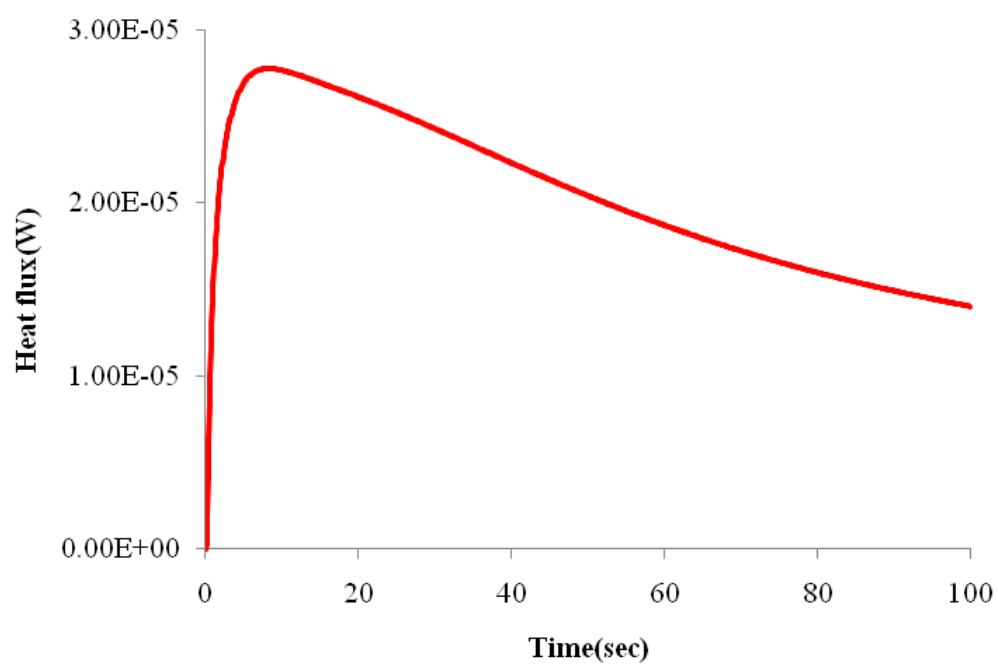



Fig.4-28 壁面からの熱検知量

これを実験データとフィッティングし，生成速度係数 k_f, 拡散係数 k_D を求める．

第５章　実験データによる計算結果の検証

第３章で挙げた実験結果を用いて，第４章で求めた計算結果のカーブフィッティングを行った．計算パラメータは生成速度係数 k_f, および拡散係数 k_D である．

計算値 $Q_{cal}(t)$ と計算値 $Q_{ex}(t)$ とフィッティングの評価は最少二乗法により, (5-1)式で行った．

$$S = \sum_t \left(Q_{cal}(t) - Q_{ex}(t) \right)^2 \tag{5-1}$$

フィッティングの結果，生成速度係数，拡散係数は以下と示された．

k_f = $(2.0\pm0.2)\times10^{-7}$ m/s

k_{Dh} = $(7.5\pm0.5)\times10^{-27}$ m^2/Pa s

カーブフィッティングの結果を Fig.5-1, Fig.5-2 に示す．

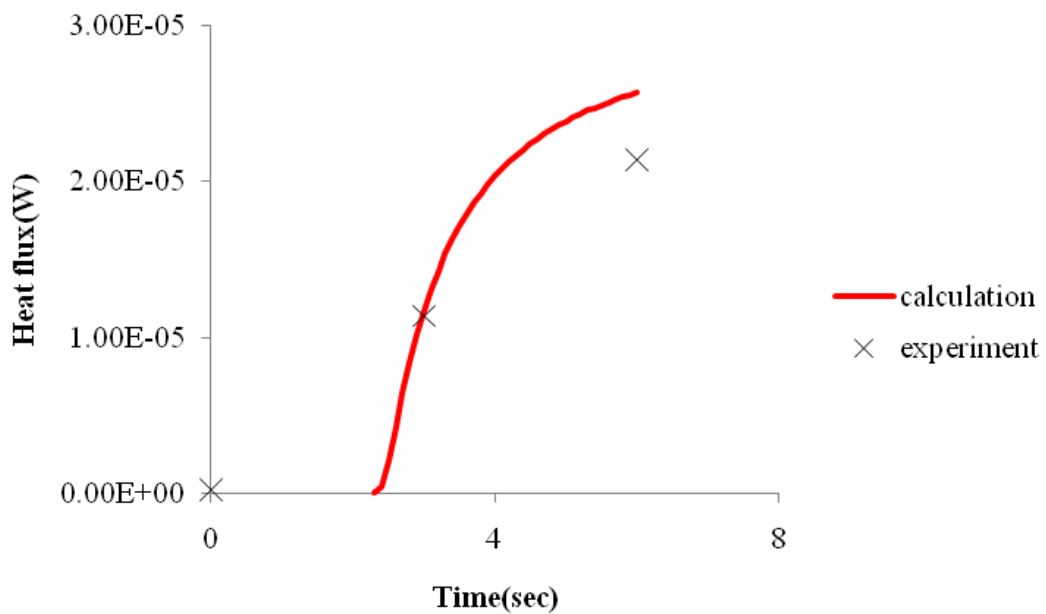



Fig. 5-1 生成初期の壁面からの発熱量

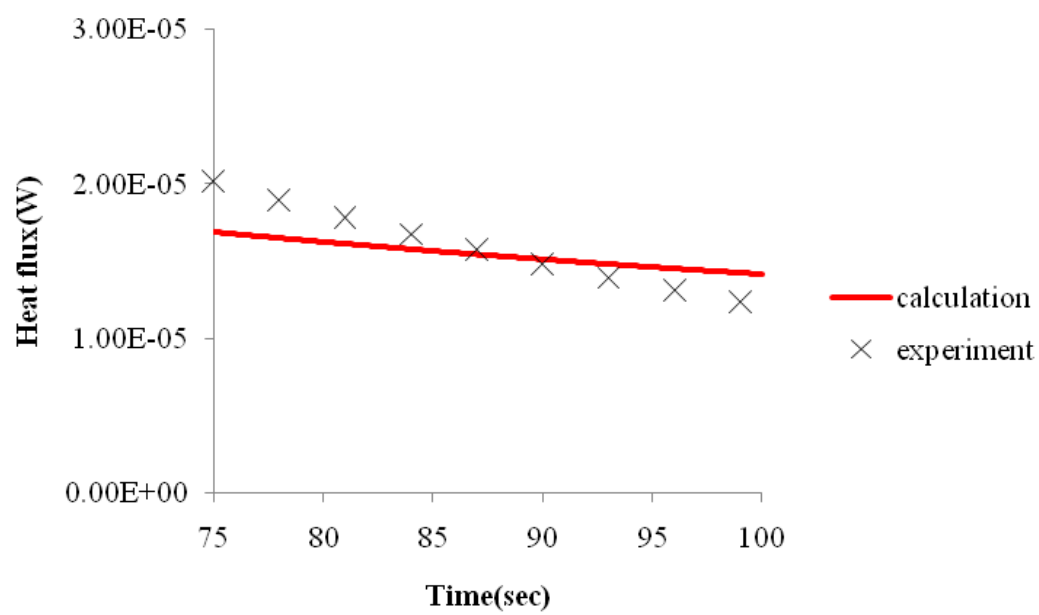



Fig. 5-2 生成後期の壁面からの発熱量

第6章　結論

本研究では, CO_2ハイドレートの生成速度について反応表面での物質収支に着目, モデル化を行い, 計算結果を実験によって検証した.

第5章の計算結果より, 以下が考察できる.

i. 実験データと比較して, 生成速度モデルは熱量の立ち上がりが早く, また下がり方は遅い.

ii. 生成速度係数に対して拡散係数が著しく小さいため, これ以上の精度で各係数を求めることができない.

iii. 生成律速段階, 拡散律速段階の熱量曲線の傾向は概ね再現できている.

i. ii. については, 第2章に挙げた生成速度モデルによる課題である. 本研究では完全に対照なハイドレート生成を仮定したが, 実際は H_2O と石英・ハステロイとの接面では表面張力が異なり, ケミカルポテンシャルも差があるため, 非対照な生成過程が起こる. また, ハイドレートと壁面との隙間から CO_2 が直接 H_2O 層に接触していることも考えられる. このようなより精度の高いモデリングは今後の課題である.

また, 第3章で述べた実験においては, 圧力 3.16MPa, 温度 273.15K 条件下での結果のみが得られたため, 式(6-1) に示されるアレニウスプロットに従った生成速度係数 k_f, 拡散係数 k_D の温度依存性に関する議論ができなかった.

$$k_f = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{6-1}$$

これも本研究の今後の課題である.

参考文献

[1-1] 経済産業省ホームページ, http://www.meti.go.jp/

[1-2] IPCC ホームページ, http://www.ipcc.ch/

[1-3] ㈶地球環境産業技術研究機構, 図解 CO_2 貯留テクノロジー, 2006, 工業調査会

[1-4] 地球温暖化対策推進本部, http://www.kantei.go.jp/jp/singi/ondanka/index.html

[1-5] ㈶地球環境産業技術研究機構 CO_2 貯留プロジェクト, http://www.rite.or.jp/Japanese/project/tityu/tityu.html

[1-6] ㈶地球環境産業技術研究機構 CO_2 海洋隔離プロジェクト http://www.rite.or.jp/Japanese/project/kaiyo/index.html

[1-7] ㈱環境総合テクノス 二酸化炭素炭層固定化プロジェクト http://www.kanso.co.jp/kankyo_j/k_kenkyu/co2_0.html

[1-8] 乾正幸, 佐藤徹; ガスハイドレートを利用した海底下二酸化炭素貯留の経済性評価, 日本船舶海洋工学会論文集, 3, (2006) : 35-46

[1-9] 経済産業省, エネルギー白書, 2007, ぎょうせい

[1-10] 野尻智洋, 佐藤徹, 縄田和満; 原油の供給障害リスクを考慮したメタンハイドレート開発の有効性評価, 資源エネルギー学会誌, 29, 4, (2008) : 24-28

[1-11] 河田裕子, 藤田和男, 増田昌敬, 松橋隆治; 海域メタンハイドレートガス開発の経済性及び CO_2 排出量評価, 日本エネルギー学会誌, 82, 4, (2003) : 197-207

[1-12] 山崎哲生, 駒井武; ガスハイドレート (2002) メタンハイドレートの地球環境影響, 日本エネルギー学会誌, 81, 3, (2002) : 216-225

[1-13] 羽田博憲, 川村太郎, 駒井武; 二酸化炭素ハイドレートを利用したメタンハイドレート開発システムの提案, 資源と素材, 116, 4,321-328

[1-14] 池川洋二郎, CO_2/水エマルジョンを用いた CO_2 ハイドレートの生成熱による海洋堆積層の加温に関する室内実験と解析による評価, 電力中央研究所報告, 2007

[1-15] E.Dendy Sloan, Carolyn A. Koh; Clathrate Hydrates of Natural Gases Third Edition, 2007, CRC Press

[1-16] Matthew A. Clarke, P.R. Bishnoi; Determination of intrinsic kinetics of CO2 gas hydrate formation using in situ particle size analysis, Chemical Engineering Science, 60, (2005) : 695-709

[2-1] Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R. ; Kinetics of Gas Hydrate Formation from Mixtures of Methane and Ethane, Chemical Engineering Science, 42, 11, (1987) : 2659-2666

[2-2] Malegaonkar, M.B., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., Kinetics of carbon dioxide and methane hydrate formation, Canadian Journal of Chemical Engineering, 75, 6, (1997) : 1090-1099

[2-3]　Mullin, J.W., Crystallization, Third Edition, (1993), Butterworth-Heinmann, Oxford, U.K.

[2-4]　A. Demurov, R. Radhakrishnan, B.L. Trout, Computations of diffusivities in ice and CO_2 clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations, Journal of Chemical Physics, 116, 2, (2002) : 702-709

[2-5]　R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, Transport Phenomena, Second Edition, (2007), Wiley, p.530

[2-6]　Wu Yang Sean, Toru Sato, Akihiro Yamazaki, Fumio Kiyono, CFD and Experimental Study on Methane Hydrate Dissociation. PartⅡ. General Cases, AIChE Journal, 53, 8, (2007): 2148-2160

[3-1]　Micro DSC Ⅶ 取扱説明書, SETARAM Inc.

[3-2]　後藤芳彦，結晶成長，内田老鶴圃, (2003): p.29

[3-3]　Voronov Vitaly P., Gorodetskii Evgeny E., Safonov Sergey S., Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder, Journal Of Physical Chemistry B, 111, 39, (2007): 11486-11496

[3-4]　㈶地球環境産業技術研究機構，平成１６年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 成果報告書,
http://www.rite.or.jp/Japanese/h16seikahoukoku/16program/16tika.pdf

[4-1]　岩谷瓦斯株式会社，熱力学特性（CO_2），
http://www.iwatanigas.co.jp/info_branch/gas/images/R744_thermodynamic.pdf

[4-2]　国立天文台，理科年表，丸善, (2008)

[4-3]　Arvind Gupta, Timothy J. Kneafsey, George J. Moridus, Yongkoo Seol, Michael B. Kowalsky, E. D. Sloan, Jr., Composite Thermal Conductivity in a Large Heterogeneous Porous Methane Hydrate Sample, Journal of Physical Chemistry B, 110, (2006): 16384-16392

[4-4]　岩谷瓦斯株式会社，熱伝導率（CO_2），
http://www.iwatanigas.co.jp/info_branch/gas/images/thermal_conductivity.pdf

[4-5]　Haynes International, Inc., Hastelloy® C-276 alloy information,
http://www.haynesintl.com/HASTELLOYC276Alloy/HASTELLOYC276AlloyPP.htm

[4-6]　岩井裕，大村高弘，小林健一，富村寿夫，羽田光明，平澤茂樹，吉田英生，熱流体のシミュレーション，丸善, (2005)

[4-7]　R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, Transport Phenomena, Second Edition, (2007), Wiley, p.302

[4-8]　岩谷瓦斯株式会社，粘度（CO_2），
http://www.iwatanigas.co.jp/info_branch/gas/images/viscosity.pdf

[4-9] John J. Carrol, Alan E. Mather, The System Carbon Dioxide - Water and the Krichevsky - Kasarnovsky Equation, Journal of Solution Chemistry, 21, 7, (1992): 607-621

[4-10] Shahrzad Hashemi, Arturo Macchi, Sebastien Bergeron, Phillip Servio, Prediction of methane and carbon dioxide solubility in water in the presence of hydrate, Fluid Phase Equilibria, 246, (2006); 131-136

謝辞

この論文は，東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻，佐藤徹教授の指導の下に作成された．佐藤教授には数値計算や実験など研究に関する全てに御鞭撻頂いた．心より感謝の意を表する．

CO_2 ハイドレート生成実験は電力中央研究所にて行った．地圏科学領域グループリーダーの池川洋二郎氏には，実験について装置の設置から実験方法にわたるまでご指導いただいた．心より感謝申し上げる．

東京大学大学院新領域創成科学研究科海洋技術環境学専攻，平林紳一郎助教には数値計算全般について懇切丁寧にご教示いただいた．感謝の意を表すると同時に今後のご活躍を期待申し上げる．

研究室で同門の友人たちにも助けられた．修士 2 年の古川誠君は研究全般について私以上に理解し，助言してくれた．修士 1 年の鎌田君，胡君，原田君，福元さん，升井君，三堀君，学部 4 年の飯田君にも支えられた．多部田研究室の白田慶一郎君は, FORTRAN の初歩から教えてくれた．また，研究室卒業生の乾正幸氏，杉田年男氏にも修士 1 年時に御指導いただいた．深く感謝申し上げる．

末尾で大変失礼と存ずるも，以上をもって謝辞としたい．

平成 21 年 1 月吉日